

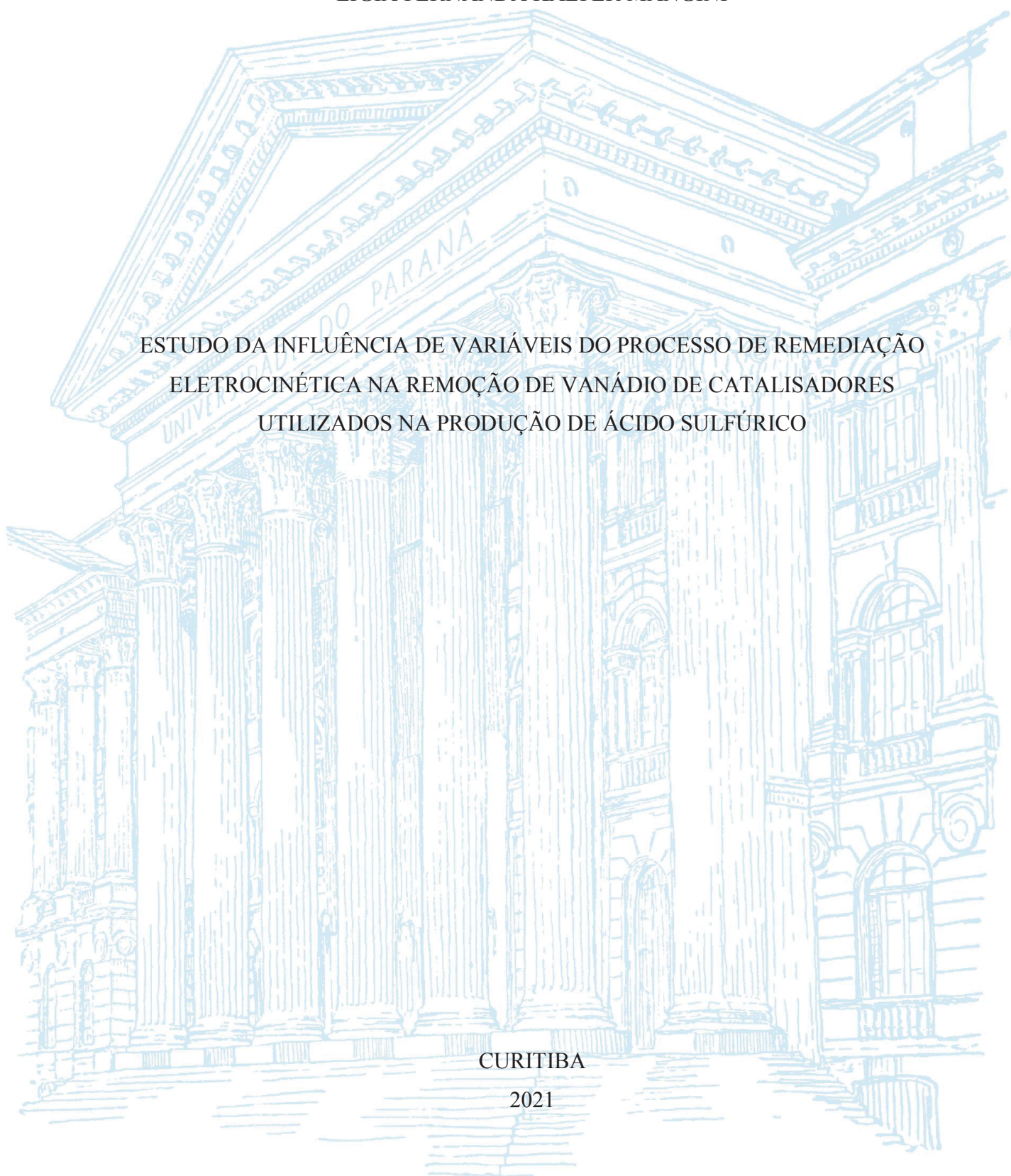
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LÍGIA FERNANDA KAEFER MANGINI

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO
ELETROQUÍMICA NA REMOÇÃO DE VANÁDIO DE CATALISADORES
UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

CURITIBA

2021



LÍGIA FERNANDA KAEFER MANGINI

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO
ELETROCINÉTICA NA REMOÇÃO DE VANÁDIO DE CATALISADORES
UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M277e Mangini, Lígia Fernanda Kaefer

Estudo da influência de variáveis do processo de remediação eletrocinética na remoção de vanádio de catalisadores utilizados na produção de ácido sulfúrico [recurso eletrônico] / Lígia Fernanda Kaefer Mangini. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2021.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte.

1. Remediação eletrocinética. 2. Pentóxido de vanádio. 3. Ácido sulfúrico. 4. Catalisadores.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 661.22

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



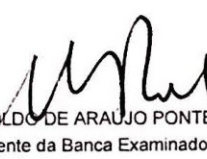
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

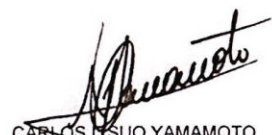
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LÍGIA FERNANDA KAEFER MANGINI** intitulada: **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA NA REMOÇÃO DE VANÁDIO DE CATALISADORES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Abril de 2021.


HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora

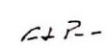

CARLOS TSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



Documento assinado digitalmente
Luciana Prazeres Mazur
Data: 09/04/2021 12:24:00-0300
CPF: 047.739.719-08
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

LUCIANA PRAZERES MAZUR
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)


FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me guiar, iluminar e me dar serenidade para seguir adiante com os meus objetivos e não desanimar frente às dificuldades.

Ao meu marido, por todo apoio e compreensão.

Aos meus filhos, pela paciência, afeto, alegrias, sorrisos e abraços que me foram proporcionados, apesar da minha ausência em tantos momentos.

A meu orientador Prof. Haroldo, pelos ensinamentos e apoio para a execução deste trabalho.

Aos colegas do GEA – Grupo Eletroquímica Aplicada – UFPR por toda a ajuda dedicada, em especial à Renata, pelas diversas discussões técnicas e ensinamentos de eletroquímica e pelas incansáveis conversas.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR), pelas análises realizadas.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta lista, mas contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“A experiência nunca falha, apenas
as nossas opiniões falham, ao
esperar da experiência aquilo que
ela não é capaz de oferecer.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

Catalisadores gastos provenientes da produção de ácido sulfúrico são considerados resíduos perigosos devido à presença de pentóxido de vanádio, que é a forma mais tóxica do vanádio. Estes materiais têm atraído a atenção de setores acadêmicos e industriais devido à ampla aplicação do vanádio, bem como sua baixa concentração nos minérios primários. A falta de uma solução adequada para o tratamento deste material faz com que, atualmente, sejam incinerados. Diante disso, a busca por tecnologias ambientalmente amigáveis tem estimulado pesquisas aplicadas à eletrorremediação que tem a vantagem da fácil aplicação e baixo custo operacional. Assim, o presente estudo avaliou a influência do campo elétrico na especiação do íon vanádio e, consequentemente, na remoção do vanádio dos catalisadores de V_2O_5 utilizados no processo de produção de ácido sulfúrico via eletrorremediação. Para tanto, foi realizado um estudo do comportamento eletroquímico da superfície dos eletrodos com o intuito de determinar os potenciais a serem aplicados nos experimentos de remediação eletrocinética e realizados experimentos sob campo elétrico constante de 6,7, 13,3 e 20,0 $V\ m^{-1}$. Também foram realizados experimentos aprimorados com membrana de troca catiônica sob campo elétrico de 20,0 e 31,1 $V\ m^{-1}$. Os resultados apresentados mostraram que a aplicação de potencial elétrico constante nos eletrodos induz reações na superfície dos eletrodos que afetam a eficiência do processo de remediação. Além disso, alterações no pH da solução eletrolítica durante o processo de remediação ocasionam alterações na especiação dos íons de vanádio, mas não alteração no estado de oxidação. A redução dos íons de VO_2^+ para VO^{2+} ocorre exclusivamente na superfície do cátodo. Os resultados dos experimentos aprimorados mostraram que a membrana de troca catiônica (CEM-7000) usada entre a câmara principal e a câmara catódica causa uma significativa redução no fluxo de vanádio para a câmara catódica. Porém, seu uso próximo ao cátodo aumentou consideravelmente a eficiência de remoção do vanádio do catalisador. Por fim, a manutenção de um campo elétrico constante na célula eletrocinética aumentou a eficiência de tratamento do catalisador de pentóxido de vanádio. A escolha da condição de processo a ser utilizada depende do tempo disponível para a remediação, pois a aplicação de um baixo campo elétrico embora resulte em um processo demorado, justifica-se do ponto de vista financeiro.

Palavras-chave: Catalisador de pentóxido de vanádio. Remoção de vanádio. Remediação eletrocinética. Membrana de troca catiônica.

ABSTRACT

Spent catalysts from the sulfuric acid production are considered a hazardous residue due to the presence of high vanadium pentoxide content, which is the most toxic form of the vanadium. These materials have attracted the attention of academic and industrial sectors due to the wide application of vanadium and their high price, as well as, their low content in natural ores. The absence of an adequate solution for the treatment of this material currently causes them to be incinerated. Therefore, the search for the use of environmentally friendly technologies has stimulated researches applied to electroremediation, which has the benefit of its easy application and low operational cost. Thus, the present study evaluated the influence of the electric field on the speciation of the vanadium ion, consequently, on the removed of vanadium from V_2O_5 catalysts used in the sulfuric acid production process via electroremediation. For this purpose, a study of the electrochemical behavior of the electrode surface was carried out in order to determine the potentials to be applied in the electrokinetic remediation experiments and the experiments were performed under 6.7, 13.3 and 20.0 $V\ m^{-1}$ constant electric field. Enhanced experiments by cation exchange membrane were also performed under an electric field of 20.0 and 31.1 $V\ m^{-1}$. The presented results showed that the application of constant electrical potential to the electrodes induces reactions at the electrodes surface that affect the efficiency of the remediation process. In addition, changes in the pH of the electrolyte solution during the remediation process cause changes in the speciation of vanadium ions, but not in the oxidation state. The reduction of ions from VO_2^+ to VO^{2+} occurs exclusively at the cathode surface. The results of the enhanced experiments showed that the cation exchange membrane (CEM-7000) used between the main and the cathodic compartments causes a significant reduction in the vanadium flow into the cathodic chamber. However, its use close to the cathode considerably increased the efficiency of removing vanadium from the catalyst. Finally, maintaining a constant electric field in the electrokinetic cell increased the treatment efficiency of the sulfuric acid catalyst. The choice of the process condition to be used depends on the time available for remediation, since the application of a low electric field, although time consuming process, is justified from the financial point of view.

Keywords: Vanadium pentoxide catalyst. Vanadium removal. Electrokinetic remediation. Cation exchange membrane.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA CAMPO DE ESTABILIDADE PARA OS COMPLEXOS DE VANÁDIO (V) FORMADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO.	23
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DOS COMPLEXOS DE VANÁDIO (V) FORMADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	23
FIGURA 3 – DIAGRAMA CAMPO DE ESTABILIDADE PARA OS COMPLEXOS DE VANÁDIO (IV) FORMADOS NO SISTEMA $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	24
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO PARA OS COMPLEXOS FORMADOS NO SISTEMA $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	24
FIGURA 5 – DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA O SISTEMA V-S- H_2O COM ATIVIDADE DO ENXOFRE DISSOLVIDO DE 1 A 298,15 K: (A) ATIVIDADE DO VANÁDIO DE 10^{-2} E (B) ATIVIDADE DO VANÁDIO DE 10^{-6}	25
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESPÉCIES SUPERFICIAIS DE VANÁDIO: (A) GRUPO VANADILO MONOMÉRICO; (B) GRUPOS VANADATOS POLIMÉRICOS E (C) V_2O_5 NA FORMA CRISTALINA.	31
FIGURA 7 – CATALISADORES DE V_2O_5 TIPO “PELLETS”	32
FIGURA 8 – CATALISADORES DE V_2O_5 EM FORMATO ANELAR	32
FIGURA 9 – CATALISADORES DE V_2O_5 DE FORMATO ESTRELA	33
FIGURA 10 – MECANISMOS DE TRANSPORTE EM REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA.	39
FIGURA 11 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS APRIMORADAS DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA.	41
FIGURA 12 – CÉLULA PARA ELETRODO PLANO.	60
FIGURA 13 – VISTA DOS COMPONENTES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	61
FIGURA 14 – CÉLULA ELETROQUÍMICA – EXPERIMENTOS DA FASE I.....	61
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NA FASE I	62
FIGURA 16 – CÉLULA ELETROQUÍMICA – EXPERIMENTOS DA FASE II.....	62
FIGURA 17 – CÉLULA ELETROQUÍMICA – EXPERIMENTOS DA FASE III	63
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NAS FASES II E III.....	63
FIGURA 19 – UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NA REMOÇÃO DE VANÁDIO	64
FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS	65
FIGURA 21 – SISTEMA UTILIZADO PARA CORRELACIONAR OS POTENCIAIS MEDIDOS COM O ECS E O POTENCIAL APLICADO PELA FONTE	68
FIGURA 22 – FOTO DO CATALISADOR UTILIZADO.....	74
FIGURA 23 – pH DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO.	75
FIGURA 24 – CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO - EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL.	76

FIGURA 25 – CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ELETRODO DE Ti/Ru-Ir NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	77
FIGURA 26 – RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E DA FONTE – ÂNODO DE Ti/Ru-Ir.	78
FIGURA 27 – CÉLULA ELETROKINÉTICA: (A) COM CATALISADOR E (B) APÓS 4 h DE CONTATO COM O ELETROLITO.	80
FIGURA 28 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM 13,3 V m ⁻¹ – TEMPO = 4 h.....	81
FIGURA 29 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM 13,3 V m ⁻¹ – TEMPO = 8 h.....	82
FIGURA 30 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM 20,0 V m ⁻¹ – TEMPO = 8 h.....	82
FIGURA 31 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO NA CÂMARA CATÓDICA.	83
FIGURA 32 – GRÁFICO DE PARETO - FASE I	87
FIGURA 33 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETROLITO NA CÂMARA ANÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I.....	88
FIGURA 34 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETROLITO NA CÂMARA CATÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I.....	88
FIGURA 35 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETROLITO NO PONTO P3 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I	89
FIGURA 36 – VARIAÇÃO DO pH NA CÉLULA ELETROLÍTICA AO FINAL DOS EXPERIMENTOS DA FASE I	90
FIGURA 37 – VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉTRICA (A) 6,7 V m ⁻¹ , (B) 13,3 V m ⁻¹ E 20,0 V m ⁻¹	91
FIGURA 38 – PERFIL DE pH – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – BRANCO 1 – FASE II	95
FIGURA 39 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – FASE II	96
FIGURA 40 – RESISTIVIDADE DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – FASE II	97
FIGURA 41 – PERFIL DA INTENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA PARA OS EXPERIMENTOS ELETROKINÉTICOS DA FASE II: (A) 6,7 V m ⁻¹ E (B) 20,0 V m ⁻¹	98
FIGURA 42 – PERFIL DO pH DA CÂMARA ANÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II – 6,7 V m ⁻¹ E 20,0 V m ⁻¹	100
FIGURA 43 – PERFIL DO pH NO PONTO P3 EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II – 6,7 V m ⁻¹ E 20,0 V m ⁻¹	101
FIGURA 44 – PERFIL DO pH NA CÂMARA ELETROKINÉTICA – EXPERIMENTOS DA FASE II: (A) 6,7 V m ⁻¹ E (B) 20,0 V m ⁻¹	102
FIGURA 45 – PERFIL DE POTENCIAL NA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS FASE II: (A) 6,7 V m ⁻¹ E (B) 20,0 V m ⁻¹	103
FIGURA 46 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO FASE II – CAMPO ELÉTRICO DE 6,7 V m ⁻¹	104

FIGURA 47 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO FASE II – CAMPO ELÉTRICO DE $20,0 \text{ V m}^{-1}$	105
FIGURA 48 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (A) EXP 1 ($6,7 \text{ V m}^{-1}$) E (B) EXP 2 ($20,0 \text{ V m}^{-1}$).	106
FIGURA 49 – RESISTIVIDADE DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (A) EXP 1 – $6,7 \text{ V m}^{-1}$ E (B) EXP 2 – $20,0 \text{ V m}^{-1}$	109
FIGURA 50 – COMPARATIVO DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (A) PONTO P1 E (B) PONTO P3.	110
FIGURA 51 – PERFIL DE pH – EXPERIMENTO APRIMORADO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO - FASE III	112
FIGURA 52 – PERFIL DA INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉTRICA PARA OS EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS DA FASE III.	113
FIGURA 53 – PERFIL DO pH NA CÂMARA ELETROQUÍMICA – EXPERIMENTOS FASE III: (A) EXP 4 E (B) EXP 5.	114
FIGURA 54 – PERFIL DE POTENCIAL NA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS FASE III: (A) EXP 4 E (B) EXP 5.	116
FIGURA 55 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO - EXPERIMENTOS APRIMORADOS – FASE III.	117
FIGURA 56 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE III: (A) EXP 4 E (B) EXP 5.	118
FIGURA 57 – QUANTIDADE ACUMULADA DE VANÁDIO REMOVIDA PELA CÂMARA CATÓDICA PELA AÇÃO DO FLUXO HIDRÁULICO E DO CAMPO ELÉTRICO.	122
FIGURA 58 – QUANTIDADE ACUMULADA DE VANÁDIO REMOVIDA PELA CÂMARA CATÓDICA.	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FONTES DE VANÁDIO.	20
TABELA 2 – COR DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO VANÁDIO.	21
TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DE CATALISADORES NOVOS E DESATIVADOS.	34
TABELA 4 – O EFEITO DA RAZÃO S/L SOBRE A EFICIÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO E A CONCENTRAÇÃO DE V_2O_5 NA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.	37
TABELA 5 – SOLUBILIDADE EXPERIMENTAL DO VANÁDIO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA.	38
TABELA 6 – RESUMO DE ESTUDOS DESENVOLVIDOS EM CATALISADOR DE FCC PELO GEA.	55
TABELA 7 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA.	69
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CATALISADOR.	75
TABELA 9 – VARIÁVEIS CODIFICADAS.	79
TABELA 10 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	80
TABELA 11 – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÍONS VANÁDIO.	84
TABELA 12 – TABELA DA ANOVA PARA OS RESULTADOS DA FASE I.	85
TABELA 13 – EFEITO DOS FATORES PARA OS RESULTADOS DA FASE I.	86
TABELA 14 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA OS RESULTADOS DA FASE I.	86
TABELA 15 – FOTOS DAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA DO EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL.	94
TABELA 16 – RESUMO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DENTRO DA CÂMARA PRINCIPAL – FASE II.	105
TABELA 17 – RESUMO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DENTRO DA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS APRIMORADOS – CAMPO ELÉTRICO DE $31,1 \text{ V m}^{-1}$	117
TABELA 18 – QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO E CONSUMO ENERGÉTICO.	120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	VANÁDIO	19
2.1.1	Propriedades Físico-Químicas	21
2.1.2	Óxidos de vanádio	22
2.1.3	Propriedades do sistema Vanádio – Enxofre – Água	22
2.2	PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	27
2.3	CATALISADORES DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V_2O_5)	30
2.4	RECUPERAÇÃO DO VANÁDIO CONTIDO EM CATALISADORES GASTOS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	35
2.5	REMEDIÇÃO ELETROQUÍMICA.....	38
2.5.1	Migração	43
2.5.2	Eletroneutralidade	46
2.5.3	Variações na condutividade (resistividade) iônica	48
2.5.4	Variações na intensidade da corrente elétrica.....	49
2.5.5	Variações na distribuição de potencial na câmara principal.....	51
2.5.6	Eletrorremediação de catalisadores	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	57
3.1.1	Catalisador	57
3.1.2	Eletrólito	57
3.1.3	Eletrodos	57
3.1.4	Membranas Íon-Seletivas	58
3.1.5	Instrumentos eletroquímicos.....	59
3.1.6	Célula eletroquímica	60

3.2	METODOLOGIA	64
3.2.1	Fase Preliminar	66
3.2.2	Fase I.....	68
3.2.3	Fase II	70
3.2.4	Fase III	71
3.2.5	Caracterização das amostras de eletrólito	72
3.2.6	Consumo energético	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1	FASE PRELIMINAR	74
4.1.1	Caracterização do catalisador	74
4.1.2	Determinação do tempo de repouso e de eletrorremediação	75
4.1.3	Determinação do potencial a ser aplicado nos experimentos de eletrorremediação.....	77
4.2	FASE I	79
4.2.1	Planejamento experimental.....	79
4.2.2	Experimentos de eletrorremediação.....	80
4.3	FASE II.....	92
4.3.1	Experimento sem campo elétrico.....	93
4.3.2	Experimentos de eletrorremediação.....	97
4.4	FASE III.....	111
4.4.1	Experimento aprimorado sem campo elétrico	112
4.4.2	Experimentos de eletroremediação aprimorados	112
4.5	QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO PELA CÂMARA CATÓDICA E CONSUMO ENERGÉTICO	120
5	CONCLUSÕES.....	124
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS.....	127
	APÊNDICE A	134

1 INTRODUÇÃO

O ácido sulfúrico é produto químico utilizado em diversas aplicações industriais, tanto como matéria prima quanto como produto auxiliar de processo, apenas perdendo, em volume, para a água como substância mais utilizada na indústria. Por este motivo, é considerado uma *commodity* de grande importância para a indústria. De acordo com o Gobierno Vasco (2006), seu volume de produção representa um parâmetro de avaliação do índice de atividade industrial geral. Segundo relatório da Markets and Markets (2017), o tamanho do mercado em termos de volume foi de 244,3 milhões de toneladas em 2015 e deverá chegar a 278 milhões até 2021, uma taxa composta anual de crescimento de 2,20%.

Atualmente, o ácido sulfúrico é produzido pelo processo de contato na quase totalidade das instalações industriais (PERNETT et al., 2016). A principal etapa deste processo é a conversão catalítica do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3). Nesta etapa, uma mistura gasosa de dióxido de enxofre e oxigênio passa sobre um catalisador sólido cujo componente ativo é o pentóxido de vanádio (V_2O_5), que tem a função de acelerar a reação, permitindo que ela ocorra dentro do curto período de tempo em que os gases se encontram dentro do reator (MB CONSULTORES; ERUST et al., 2016). De acordo com Ullmann's (1994 apud OGNÝANOVA et al., 2009), a vida útil média destes catalisadores é de 10 anos.

O catalisador gasto proveniente do processo de produção do ácido sulfúrico não pode ser simplesmente descartado, devido ao seu elevado teor de vanádio (MAGNANI et al., 2000). De acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004, a presença de pentóxido de vanádio confere periculosidade ao catalisador devido à sua característica de toxicidade. Alguns países enviam o catalisador usado para as instalações de mineração de vanádio, onde é misturado com o minério em suas linhas de processamento. Este não é o caso do Brasil, onde o catalisador deve ser armazenado e mantido em condições determinadas pelas Autoridades Ambientais. Desta forma, o problema não é resolvido, embora, seja mantido sob controle, mas surge uma nova questão, a econômica (MAGNANI et al., 2000). Por este motivo, algumas empresas estão preferindo destinar estes catalisadores para incineração.

A problemática envolvendo os catalisadores industriais desativados é bastante grave e ainda não foi resolvida de forma abrangente. Os catalisadores que não são armazenados da forma correta oferecem uma grande ameaça ao ecossistema. Isto porque a presença de sulfato, sulfito livre e água em catalisadores usados podem resultar em um lixiviado ácido (pH de

cerca de 1 – 2), cuja acidez pode aumentar sistematicamente, aumentando a mobilidade dos compostos nocivos contidos nestes catalisadores (MAZUREK, 2013).

Os catalisadores gastos também podem conter metais valiosos, tais como V, Ni, Mo, Co, etc, metais geralmente extraídos de minérios, nos quais estão presentes em concentrações muito baixas (algumas mg/kg). A concentração de vanádio nos minérios processados, por exemplo, é geralmente inferior a 2%. Assim, a escavação de enormes quantidades de rocha se faz necessária, utilizando uma abundância de água e energia. Só por isso, a recuperação dos metais dos catalisadores já se torna viável em termos de recursos naturais economizados. Acrescenta-se a isto, o fato de que a concentração desses metais nos catalisadores é, normalmente, muito maior do que a concentração nos minérios primários (ERUST et al., 2016).

O vanádio (V) tem importância estratégica e industrial devido às suas aplicações em muitos campos tecnológicos. Atualmente, a indústria siderúrgica consome 85% do total de vanádio. O vanádio também é usado como catalisador em diversas aplicações (ERUST et al., 2016; KORFAN; WAHOUD; REDA, 2001). Para aliviar a oferta insuficiente de recursos, muitos países utilizam de forma abrangente recursos secundários contendo vanádio. Neste contexto, encontram-se os catalisadores de pentóxido de vanádio (V_2O_5) utilizados na produção de ácido sulfúrico (ERUST et al., 2016, MAZUREK, 2013).

Com o intuito de prevenir a poluição ambiental e preservar o meio ambiente, minimizando o esgotamento dos recursos naturais, faz-se necessário desenvolver tecnologias adequadas de reciclagem, ou seja, de reutilização de produtos semiacabados, subprodutos, materiais e resíduos secundários, incluindo os resíduos perigosos (AFONSO et al., 2003; MAZUREK, 2013).

Segundo Afonso et al. (2003), é possível verificar na literatura uma clara evolução dos processos de reciclagem que foram propostos ao longo das décadas. Inicialmente, os catalisadores desativados eram tratados como minérios ou fontes minerais dos elementos de interesse. O processamento desses resíduos era feito por métodos piro ou hidrometalúrgicos adaptados. As condições experimentais extremas destes processos (a exemplo, calcinações e fusões), responsáveis por um elevado consumo energético, suscitaram o desenvolvimento de pesquisas dirigidas para o desenvolvimento de processos realizados em condições mais brandas, tais como a (bio) lixiviação e a remediação eletrocinética.

O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR vem desenvolvendo estudos que norteiam a utilização da técnica de remediação eletrocinética na restituição da atividade

catalítica de catalisadores e recuperação de elementos de interesse econômico. Isto se dá por meio da remediação ácida ou alcalina com aplicação de potencial elétrico.

Na conjuntura das considerações levantadas, tais quais: os impactos socioambientais consequentes dos catalisadores desativados provenientes da produção de ácido sulfúrico, o alto custo desses passivos ambientais para a indústria e, indo de encontro com as pesquisas em andamento e desempenhadas pelo GEA, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a técnica de remediação eletrocinética na redução da periculosidade dos catalisadores de V_2O_5 através da remoção do vanádio do substrato poroso de sílica.

Cabe ressaltar que não foram encontrados na literatura estudos de aplicação da técnica de eletrorremediação em catalisador utilizado na produção comercial de ácido sulfúrico. Não faz parte do escopo deste trabalho definir a melhor condição de processo em termos de remoção de vanádio e consumo energético. Mas sim, buscar uma maior compreensão do efeito do campo elétrico na especiação dos íons de vanádio e, consequentemente, no mecanismo de eletromigração destes íons. A elevada concentração de vanádio encontrada nos catalisadores de pentóxido de vanádio propicia este estudo.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa consiste em avaliar a influência do campo elétrico na especiação do íon vanádio e, consequentemente, na remoção do vanádio dos catalisadores utilizados no processo de produção de ácido sulfúrico via eletrorremediação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a finalidade de atingir o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos são:

- Compreender como as diferentes intensidades de potencial elétrico aplicado afetam as reações de superfície (eletródicas);
- Entender o efeito do campo elétrico dentro da câmara principal da célula eletrocinética, nas diferentes intensidades de potencial aplicado, na migração do vanádio;

- Avaliar o uso da membrana de troca catiônica para controle de pH da câmara principal e para redução das reações de superfície;
- Determinar o consumo energético e a eficiência do processo de remoção do vanádio com o potencial aplicado nos experimentos de eletrorremediação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica, conceitos e técnicas relacionadas ao tema de pesquisa do presente trabalho.

2.1 VANÁDIO

Foi descoberto em 1801 pelo químico e mineralogista espanhol Andrés Manuel del Río, no mineral vanadinita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$). Em 1830, o químico sueco Nils Gabriel Sefström redescobriu o elemento em um óxido encontrado em uma mina de ferro. Devido à bela variação de coloração de seus compostos quando em solução, deu-lhe o nome de vanádio, em referência à deusa escandinava da beleza e da juventude. Em 1867, o vanádio foi isolado pela primeira vez pelo químico inglês Henry Enfield Roscoe, através da redução do VCl_2 com hidrogênio. Em 1925, os químicos americanos John W. Marden e Malcolm N. Rich obtiveram vanádio bastante puro (99,7%) pela redução do pentóxido de vanádio com o cálcio. (GUERRA, 2007; MOSKALYK; ALFANTAZI, 2003 e PEIXOTO, 2006).

O vanádio nunca é encontrado no estado nativo, porém, forma mais de 60 minerais diferentes, com poucos depósitos contendo mais que 1 ou 2% de vanádio. De acordo com Habashi (2002 apud MOSKALYK; ALFANTAZI, 2003), é o vigésimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, com uma concentração média de 150 g t^{-1} , semelhante à do zinco e maior do que o cobre ou o níquel. Também é encontrado na bauxita, na rocha de fosfato, em minérios de ferro e está presente na forma de complexos orgânicos em alguns depósitos contendo carbono, como o carvão, petróleo, xisto e nas areias betuminosas (GOONAN, 2011). Sendo assim, o vanádio é considerado metal raro, uma vez que suas reservas estão amplamente dispersas, com baixo teor de ocorrência natural; é encontrado em outros minerais de onde é recuperado de subprodutos (WANG, 2017).

A produção mundial de vanádio totalizou 80.000 t em 2017, de acordo com dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos. Apenas quatro países contribuíram para este resultado: China, Rússia, África do Sul e Brasil. A China foi o maior produtor mundial de vanádio em 2017, com uma produção de 43.000 t. O segundo da lista é a Rússia, cuja produção de minério de vanádio totalizou 16.000 t. Em seguida, ficou a África do Sul, com 13.000 t. E, por último, o Brasil com uma produção total de 8.400 t. De acordo com a Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), a jazida de Maracás, na Bahia, é

considerada a melhor do mundo por ter o maior teor de vanádio, com 1,44% de concentração (KAY, 2018).

A TABELA 1 apresenta as matérias-primas utilizadas e as respectivas faixas de teor de vanádio. A mais importante fonte comercial de vanádio é a escória coletada do processamento de minérios de magnetita titanferrosa, onde ferro e aço são os principais produtos. O vanádio também pode ser recuperado de depósitos minerais, particularmente, como subproduto do processamento da bauxita, fosfato e urânio. Os metais raros ocorrem em concentrações mais altas nas chamadas minas urbanas do que nos minérios tradicionalmente minerados (WANG, 2017). Assim, a partir da década de 1980, uma nova fonte secundária de vanádio adquiriu importância: os resíduos do processamento de óleo mineral (cinzas e resíduos). E, fontes menos utilizadas são os catalisadores provenientes de processos das indústrias química e petroquímica (GOONAN, 2011 e FILHO, 2005).

TABELA 1 – FONTES DE VANÁDIO.

Matéria-prima	Faixa de teor de vanádio	Produto acoplado	Subproduto de vanádio
Titanomagnetitas	0,02 – 0,36%	Ferro/aço	Escória de vanádio
Óleos minerais	0,001 – 0,14% (petróleo)	Energia/petroquímicos	Cinzas e resíduos de queima
Minérios de urânio-vanádio	0,06 – 0,50%	Urânio	Resíduo químico
Vanadatos de chumbo	0,06 – 0,50%	Urânio	Resíduo químico
Fosfatos	0,08-0,46%	Fósforo	Ferrofósforo
Bauxita	-	Alumina	Sais de vanádio

FONTE: FILHO, 2005.

Os principais processos de recuperação de vanádio no âmbito da metalurgia extrativa são: lixiviação ácida, lixiviação cáustica e ustulação alcalina (*salt roasting*). Os produtos intermediários desses processos são o ácido vanádico e o pentóxido de vanádio (V_2O_5) (GOONAN, 2011).

A maior parte do vanádio, aproximadamente 85%, é consumida pela indústria do aço para a produção de aços de alta resistência e baixa-liga (HSLA) e aços de elevado teor de carbono (MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003). Quando adicionado ao aço em porcentagens variando entre 0,1 e 5%, o vanádio refina os grãos da matriz de aço e combina-se com o carbono presente formando carbeto. Desta forma, o aço contendo vanádio é especialmente forte e duro, possuindo melhor resistência ao choque e alta resistência à corrosão (PEIXOTO, 2006). Outros 10% são usados na produção de ligas de titânio e alumínio para a indústria aeroespacial. E, os 5% restante são relatados para a indústria química (MOSKALYK e

ALFANTAZI, 2003). Alguns compostos de vanádio são usados como catalisadores na indústria petrolífera para a decomposição de compostos nocivos como o óxido de nitrogênio e organoclorados. Porém, a maior aplicação química do vanádio está relacionada ao processo de produção de ácido sulfúrico. Outros usos incluem: produção de pesticidas e corantes pretos, tintas e pigmentos utilizados pelas indústrias de cerâmica, impressão e têxtil. É empregado como desenvolvedor fotográfico, agente de secagem em tintas e vernizes e agente redutor (GUERRA, 2007 e MOSKALYK e ALFANTAZI, 2003). Um uso crescente do vanádio ocorre em baterias de fluxo redox de vanádio (VRF) que é um tipo de bateria recarregável em que dois componentes químicos dissolvidos em soluções líquidas, separados por uma membrana, possuem a habilidade de gerar carga (MIKODA, 2020).

2.1.1 Propriedades Físico-Químicas

O vanádio, símbolo V, é um metal de transição de número atômico 23 e de massa atômica 51u. A configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ (SHIJU, 2004). O vanádio está situado no grupo 5 da tabela periódica e, como é característico de metais de transição, apresenta alto ponto de fusão. É um metal dúctil, mole, de cor cinzenta e brilhante, levemente azulado. O metal é solúvel em ácido nítrico e em ácido sulfúrico, mas é insolúvel em ácido clorídrico, hidróxido de sódio e álcool diluídos. Possui boa resistência à corrosão em uma variedade de ácidos e álcalis (MOSKALYK; ALFANTAZI, 2003).

Quando elementos de transição ionizam, eles perdem seus elétrons da valência “s” antes de perder seus elétrons “d”. O vanádio tem cinco elétrons de valência que podem ser perdidos. Uma das características dos metais de transição é sua capacidade de adotar múltiplos estados de oxidação. Assim, o vanádio exibe quatro estados de oxidação comuns +2, +3, +4 e +5, cada um sendo identificado por sua cor, conforme apresentado na TABELA 2:

TABELA 2 – COR DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO VANÁDIO.

Estados de oxidação	Íon	Cor
+5	VO_2^+	Amarela
+4	VO^{2+}	Azul
+3	V^{3+}	Verde
+2	V^{2+}	Violeta

FONTE: A autora (2020).

Os múltiplos estados de oxidação do vanádio facilitam a conversão para óxidos com diferentes estequiometrias, devido aos processos de oxidação e redução. Inclusive, acredita-se que este seja o fator fundamental para sua atividade e seletividade (RODELLA, 2001).

Os estados de oxidação V^{5+} e V^{4+} são estáveis, enquanto outros estados, como V^{3+} e V^{2+} são menos estáveis e só estão presentes em condições redutoras (SHIJU, 2004).

2.1.2 Óxidos de vanádio

Os principais óxidos de vanádio são V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 e VO , nos quais o estado de oxidação do vanádio diminui de +5 para +2 (SURNEV; RAMSEY; NETZER, 2003).

Em temperatura e pressão normais, o pentóxido de vanádio (CAS no. 1314-62-1) é o óxido de vanádio termodinamicamente mais estável. Existe no estado pentavalente como um pó cristalino vermelho alaranjado, de massa molecular relativa de 181,9 (COSTIGAN et al., 2001). É levemente solúvel em água, resultando uma solução amarela pálida, com alguma característica coloidal. Trata-se de um óxido ácido (SHIJU, 2004).

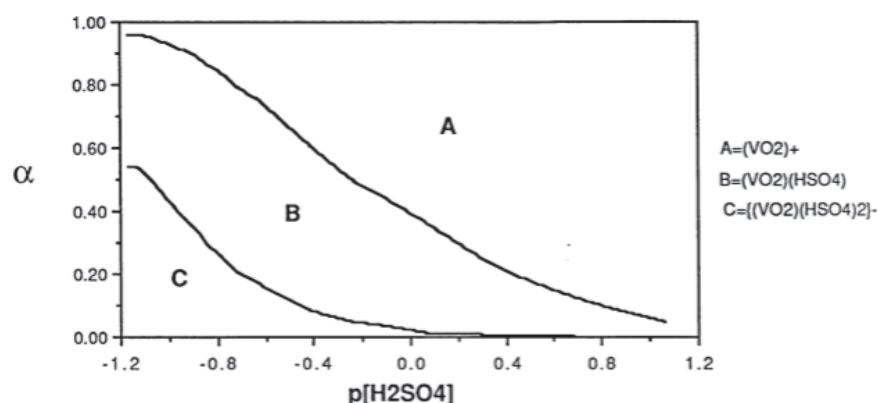
A leve redução de V_2O_5 leva ao óxido de VO_2 , que é de cor azul escuro. Trata-se de um óxido anfotérico. Dissolve-se em substâncias ácidas não oxidantes para dar o íon VO^{2+} , de coloração azul (SHIJU, 2004).

2.1.3 Propriedades do sistema Vanádio – Enxofre – Água

Armas (1988), ao verificar a falta de informação disponível na literatura sobre a formação de complexos de vanádio (IV e V) em solução de ácido sulfúrico, realizou diversos estudos espectrométricos com o objetivo de determinar quais complexos de vanádio estão presentes em soluções de ácido sulfúrico.

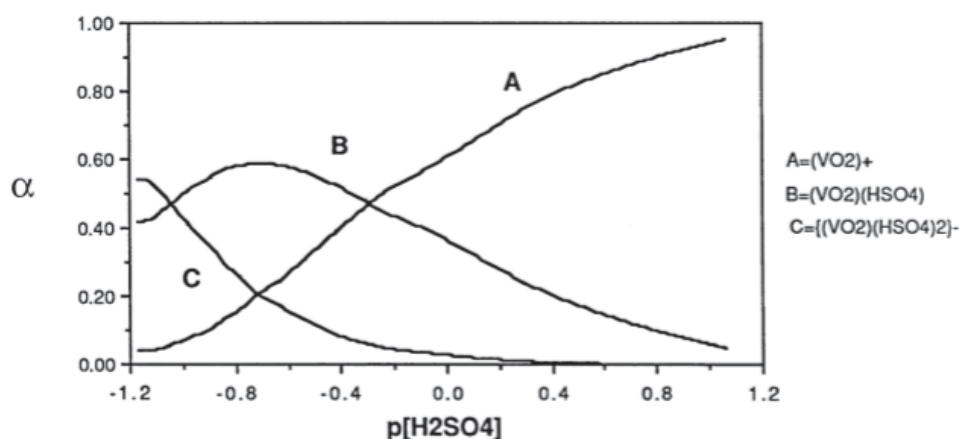
Assim, em um primeiro momento foi avaliado o sistema vanádio (V) – H_2SO_4 . As FIGURA 1 e FIGURA 2 mostram, respectivamente, os diagramas de campo de estabilidade e de distribuição dos complexos presentes no sistema $VO_2^+ - H_2SO_4$. No eixo y, encontra-se α que é a fração do complexo de vanádio presente na solução. No eixo x, encontra-se o $p[H_2SO_4]$ que é definido como $-\log [\text{concentração de ácido}]$.

FIGURA 1 – DIAGRAMA CAMPO DE ESTABILIDADE PARA OS COMPLEXOS DE VANÁDIO (V) FORMADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO.



FONTE: ARMAS (1988).

FIGURA 2 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DOS COMPLEXOS DE VANÁDIO (V) FORMADOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO SULFÚRICO.



FONTE: ARMAS (1988).

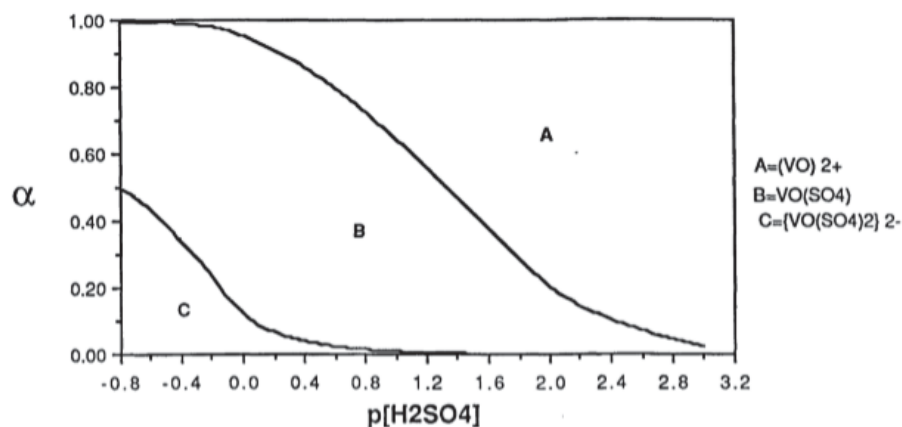
Conforme pode ser visualizado, dos compostos de vanádio (V) presentes em uma solução de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, cerca de 60% será o íon VO_2^+ e 40% o complexo VO_2HSO_4 . À medida que a concentração de ácido diminui, a proporção do cátion VO_2^+ aumenta, sendo a única espécie em concentrações de ácido sulfúrico abaixo de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos mostraram que, para este sistema, o ligante de interesse é o íon bissulfato. Os íons sulfato não complexam com VO_2^+ ou, mais provavelmente, formam complexos muito fracos (ARMAS, 1988).

A seguir foi analisado o sistema vanádio (IV) – H_2SO_4 . Neste sistema, tanto os íons sulfato quanto os íons bissulfato são ligantes de interesse. Porém, foi assumido que os complexos de sulfato são mais estáveis do que os complexos de bissulfato. Esta suposição é razoável, pois na maioria das condições, o íon sulfato atua como um ligante bidentado,

produzindo, através do efeito quelato, complexos metálicos muito mais estáveis (ARMAS, 1988).

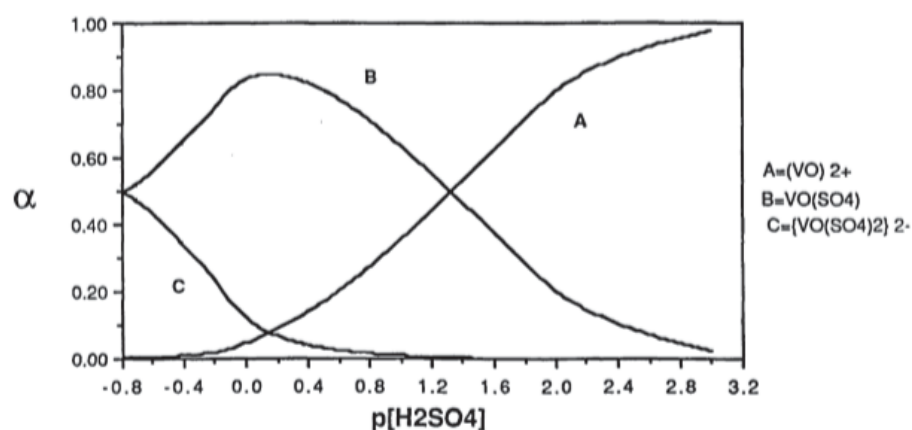
Assim, para o sistema $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ foram obtidos os diagramas apresentados nas FIGURA 3 e FIGURA 4.

FIGURA 3 – DIAGRAMA CAMPO DE ESTABILIDADE PARA OS COMPLEXOS DE VANÁDIO (IV) FORMADOS NO SISTEMA $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$.



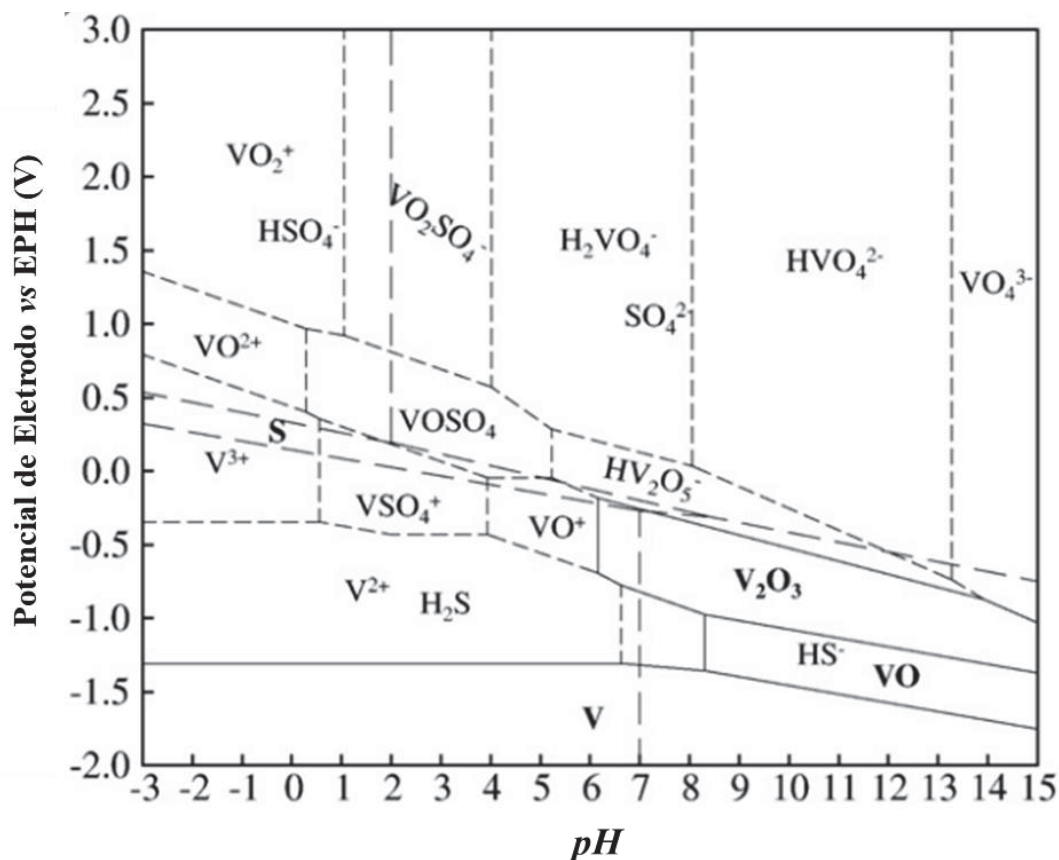
FONTE: ARMAS (1998).

FIGURA 4 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO PARA OS COMPLEXOS FORMADOS NO SISTEMA $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$.



FONTE: ARMAS (1998).

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 4, em soluções de ácido sulfúrico contendo compostos de vanádio (IV), a proporção do cátion VO^{2+} aumenta à medida que a concentração de ácido diminui. Por outro lado, a fração do complexo VOSO_4 aumenta com a diminuição da concentração de ácido atingindo um máximo em cerca de 1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico e, então, diminui. Já a espécie $(\text{VO}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$ está presente apenas em soluções concentradas de ácido sulfúrico.



(B)

FONTE: ZHOU et al. (2011).

É possível verificar que as áreas de estabilidade dos sulfatos de vanádio estão em pH baixo, na faixa de 0 a 5, sendo a faixa de pH do complexo sulfato de vanadilo ($\text{VOSO}_{4(\text{aq})}$) maior do que dos sulfatos de V^{3+} e V^{5+} . Também pode ser visto que, em soluções com atividade de vanádio menor (10^{-6}), as áreas de estabilidade dos óxidos $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ e $\text{VO}_{(\text{s})}$ diminuem e as áreas de predominância de $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{s})}$ e $\text{V}_2\text{O}_{4(\text{s})}$ são sobrepostas pelo $\text{VOSO}_{4(\text{aq})}$ e pelos íons HV_2O_5^- e VO_2SO_4^- . Desta forma, pode ser notado que o aumento da atividade das espécies de vanádio afeta significativamente os intervalos de pH de predominância dos sulfatos de vanádio (VSO_4^+ , $\text{VOSO}_{4(\text{aq})}$ e VO_2SO_4^-), mas afeta pouco seus potenciais eletroquímicos (ZHOU et al., 2011).

O uso destes diagramas permite prever as condições experimentais ótimas e os fatores que afetam os processos de extração de vanádio. Além disso, explicações razoáveis para a precipitação e adsorção de vanádio podem ser dadas com base nos dados termodinâmicos (ZHOU et al., 2011).

2.2 PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico é um dos produtos químicos de maior importância para a indústria química, devido a seu elevado nível de produção e demanda (PERNETT et al., 2016).

Mundialmente desenvolveram-se duas tecnologias distintas: o processo de câmara de chumbo e o processo de contato. O primeiro processo foi muito utilizado no século passado, mas hoje é considerado um processo obsoleto. O desuso do processo de câmara de chumbo ocorreu, principalmente, devido à sua limitação de produzir ácido com concentração máxima de 78% em peso. Atualmente, a tecnologia de contato, a qual produz ácido sulfúrico com concentração na faixa de 98-99%, é utilizada na quase totalidade das plantas industriais (MB CONSULTORES, 1999).

A tecnologia de contato baseia-se na utilização de um catalisador para converter o dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, a partir do qual se produz o ácido sulfúrico por hidratação (PERNETT et al., 2016).

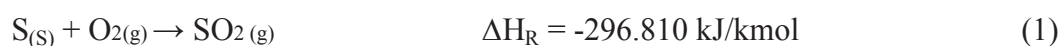
Assim, de forma resumida, o processo envolve as seguintes etapas:

1. Obtenção do dióxido de enxofre;
2. Conversão catalítica do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre;
3. Absorção do trióxido de enxofre em água.

As matérias-primas que podem ser utilizadas na produção do dióxido de enxofre são: enxofre, sulfetos (pirita), sulfatos e resíduos de tratamentos com ácido sulfúrico, usualmente, denominados “acid sludges”. O uso de uma ou outra matéria-prima depende de fatores, tais como: disponibilidade, necessidade de aproveitamento de subprodutos, custos de limpeza do gás e secagem. A combinação destes fatores geralmente leva à escolha do enxofre e da pirita como matéria-prima preferencial, ficando as demais para condições bastante específicas (MB CONSULTORES, 1999).

Para cada tipo de matéria-prima desenvolveu-se um processo específico para a produção de SO₂, conforme descrito por Gobierno Vasco (2006) e MB Consultores (1999). Sendo assim, a primeira etapa da produção do ácido sulfúrico apresenta mais de um processo possível.

A obtenção de SO₂, a partir do enxofre, é indicada pela seguinte equação (PERNETT et al., 2016):



A queima do enxofre ocorre acima de 250 °C, em presença de ar em excesso, produzindo uma chama azul e liberando calor. Esta reação ocorre em uma câmara denominada forno de enxofre. O efluente deste forno é uma corrente gasosa contendo N₂, O₂, SO₂ e traços de SO₃ (MB CONSULTORES, 1999). Esta mistura de gases secos contendo entre 7 e 11% de SO₂, dependendo da matéria-prima utilizada (valor inferior corresponde a plantas que queimam piritita e valor superior às que queimam enxofre) e entre 11 e 14% de O₂, é pré-aquecida, depurada e enviada ao reator.

No reator, o dióxido de enxofre é oxidado a trióxido de enxofre na presença de um catalisador sólido. Esta reação é reversível e a formação do trióxido de enxofre é exotérmica (PERNETT et al., 2016):



Para aumentar a produção do trióxido de enxofre, o equilíbrio precisa ser deslocado no sentido direto, o máximo possível. Ao baixar a temperatura, o sistema responderá movendo a posição de equilíbrio para compensar, produzindo mais calor. Logo, para obter o máximo de trióxido de enxofre possível na mistura de equilíbrio, é necessário manter uma temperatura tão baixa quanto possível. O problema é que a temperaturas ordinárias, a reação é tão lenta que, em termos práticos, não ocorre. Sem um catalisador, a temperatura necessária para uma boa velocidade de reação é superior a 600 °C e a conversão inferior a 40% (PERNETT et al., 2016). Já com a utilização de catalisadores convencionais, a velocidade de reação é praticamente nula abaixo de 400 °C. Nesta temperatura, por exemplo, o V₂O₅ torna-se insolúvel na massa fundida de pirossulfato alcalino presente no catalisador, ficando por este motivo desativado.

O catalisador não tem qualquer efeito sobre a posição do equilíbrio. Isto significa que a adição do mesmo não tem por objetivo aumentar a porcentagem de trióxido de enxofre na mistura. Sua única função é acelerar a reação, garantindo que o equilíbrio dinâmico seja estabelecido dentro do tempo em que os gases estejam dentro do reator.

Ao longo do tempo, diversos materiais foram testados, em escala experimental, como catalisadores da reação de oxidação do SO₂. Destes, somente três chegaram a ser utilizados comercialmente: platina, óxido de ferro e pentóxido de vanádio. A platina e o óxido de ferro foram bastante utilizados até a Primeira Guerra Mundial, quando a Alemanha passou a utilizar o pentóxido de vanádio (V₂O₅). A partir de 1920, praticamente todas as indústrias produtoras de ácido sulfúrico pelo processo de contato passaram a utilizar este catalisador. Entre os

fatores que levaram a esta mudança destacam-se o elevado custo da platina em relação ao pentóxido de vanádio e a extrema sensibilidade da platina a envenenamento por impurezas presente nos gases de combustão do enxofre, o que levava a gastos com operações de purificação da alimentação do conversor (MB CONSULTORES, 1999).

O mecanismo da reação de oxidação do dióxido de enxofre sobre um catalisador de pentóxido de vanádio foi, por muitos anos, considerado de catálise heterogênea do tipo gás-sólido. Atualmente, considera-se que a fase ativa do catalisador, composta por uma mistura de pentóxido de vanádio com sulfatos ou pirossulfatos de metais alcalinos, esteja presente fundida, nas condições operacionais, nos poros do suporte de sílica (PERNETT et al., 2016).

O modelo cinético mais conhecido para o curso da reação no material fundido é o de Mars e Maessen (1968 apud PERNETT et al., 2016). De acordo com este modelo, o equilíbrio estabelecido se expressa formalmente como:



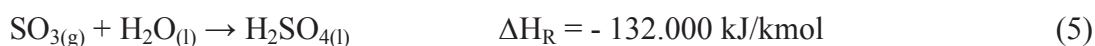
Acredita-se que o passo determinante da reação seja a reoxidação do V^{4+} com oxigênio molecular:



Existem duas espécies diferentes de vanádio no estado de oxidação +4. Uma espécie é solúvel e ativa, ou seja, participa da reação de oxi-redução. A outra é uma espécie inativa e insolúvel. Na desativação irreversível do catalisador, a última espécie se forma em maior proporção (PERNETT et al., 2016).

Por fim, o trióxido de enxofre produzido é borbulhado, através de uma torre recheada, em contracorrente com ácido sulfúrico concentrado. O SO_3 presente reage com água de diluição do ácido, formando novas moléculas de ácido. A operação de absorção pode ocorrer uma ou duas vezes, conforme o processo empregado seja de contato simples ou de contato duplo, com a formação de ácido sulfúrico concentrado a 98-99% (MB CONSULTORES, 1999).

A reação global para a formação do ácido sulfúrico pode ser expressa da seguinte forma (PERNETT et al., 2016) :



2.3 CATALISADORES DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V_2O_5)

Conforme já comentado, a etapa mais crítica da produção do ácido sulfúrico pelo método de contato é a oxidação catalítica do dióxido de enxofre sobre catalisador de pentóxido de vanádio.

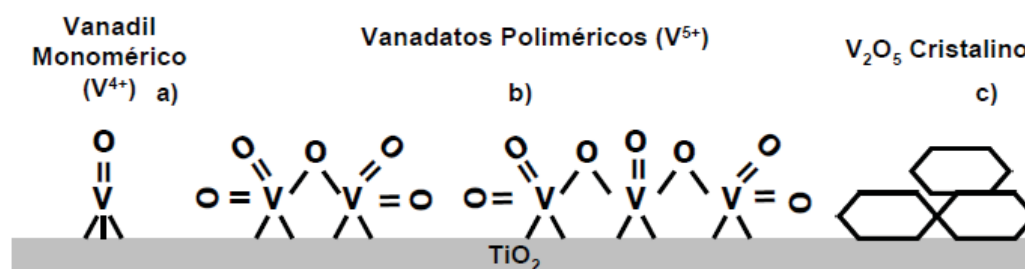
O catalisador típico é constituído por um suporte impregnado com 5 a 10% em peso de V_2O_5 , que é considerado o componente ativo conjuntamente com sulfato ou pirossulfato de metal alcalino como promotor. Esses metais incluem Li, Na, K, Rb e Cs, porém os metais básicos com pesos moleculares mais altos são preferidos. O potássio é um metal de baixo custo e eficiente, amplamente utilizado em catalisadores comerciais para a produção de ácido sulfúrico. O cério e o rubídio são mais ativos, no entanto, devido aos altos custos, não são tão populares (PAREDES, 2012 e TAVASSOLI et al., 2016).

A utilização do V_2O_5 na forma suportada faz com que suas propriedades catalíticas sejam destacadas e modificadas. Isto porque o suporte, além de propiciar uma maior dispersão da fase ativa e controle das propriedades texturais, provoca um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalítico (RODELLA, 2001).

No caso do catalisador utilizado na conversão de SO_2 em SO_3 , o material mais comum usado como suporte é o diatomito (terra diatomácea), uma argila natural composta de microfósseis de sílica derivados de algas aquáticas unicelulares (algas diatomáceas). Em composição, a sílica do diatomito assemelha-se à opala ou à sílica hidratada. O diatomito é muito poroso (80-90%), apresenta baixa densidade (flutua na água quando não está saturado) e alta área de superfície específica, é quebradiço, insolúvel em ácidos (exceto o ácido hidrofúorídrico), mas solúvel em bases fortes. É quimicamente inerte em muitos líquidos e gases. (WANG et. al., 2013, TAVASSOLI et al., 2016 e MAHANI e KAZEMEINI, 2003).

Informações sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada têm mostrado que o vanádio superficial possui ligações terminais $V=O$ e três pontes $V-O-M$, onde M pode ser outro átomo de vanádio ou o cátion do suporte. A FIGURA 6 apresenta uma representação esquemática das espécies superficiais de vanádio.

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESPÉCIES SUPERFICIAIS DE VANÁDIO: (a) GRUPO VANADILO MONOMÉRICO; (b) GRUPOS VANADATOS POLIMÉRICOS E (c) V_2O_5 NA FORMA CRISTALINA.



FONTE: RODELLA (2001).

Em baixas concentrações de vanádio, as espécies superficiais encontram-se na forma isolada como grupos vanadilos monoméricos, possuindo uma ligação terminal $V=O$ e três pontes $V-O-M$. Nestas espécies, o vanádio encontra-se no estado de oxidação +4. Com o aumento da concentração de vanádio, os grupos vanadilos tentam a se aproximar e formar espécies poliméricas, os chamados vanadilos poliméricos, os quais possuem ligações terminais e internas $V=O$ e pontes $V-O-M$ e $V-O-V$. Neste caso, o vanádio encontra-se no estado de oxidação +5. Além disso, com o aumento da concentração de vanádio há uma menor dispersão das espécies superficiais, havendo a formação de V_2O_5 na forma cristalina. Quando o suporte é sílica (SiO_2), a energia de interação é tão baixa que são formados microcristais de V_2O_5 , impedindo a boa dispersão e minimizando a interação fase ativa – suporte (RODELLA, 2001).

Os catalisadores de pentóxido de vanádio possuem diversos tamanhos, formas e composições, que permitem maximizar a atividade de conversão. Os formatos encontrados atualmente são: rolha, anel e estrela.

O formato de rolha (pellets) corresponde simplesmente a um cilindro sólido (FIGURA 7). A desvantagem deste tipo de catalisador é a dificuldade dos reagentes se difundirem para o centro do catalisador, e inversamente, a dificuldade de distribuir os produtos para fora. Deste modo, o centro do catalisador não é totalmente utilizado (PAREDES, 2012).

FIGURA 7 – CATALISADORES DE V_2O_5 TIPO “PELLETS”.



FONTE: PAREDES (2012).

Já os catalisadores tipo anel possuem o formato de um pequeno cilindro com um espaço vazio no meio, conforme FIGURA 8, proporcionando o acesso dos reagentes ao centro do catalisador. A área total da superfície do anel é maior quando comparado ao catalisador tipo “pellets”, aumentando a superfície de contato com o gás. Como resultado obtém-se uma melhor utilização do material (PAREDES, 2012).

FIGURA 8 – CATALISADORES DE V_2O_5 EM FORMATO ANELAR.



FONTE: PAREDES (2012).

O catalisador em forma de estrela, FIGURA 9, é uma melhoria do catalisador tipo anel. Os canais do lado de fora aumentam a área de superfície total e permitem uma maior exposição da estrutura porosa do catalisador. Ocorre uma facilitação na difusão, permitindo uma melhor conversão e deixando o processo de reagentes e produtos mais rápido (PAREDES, 2012).

FIGURA 9 – CATALISADORES DE V_2O_5 DE FORMATO ESTRELA.



FONTE: Clariant International (2004).

O catalisador completamente sulfatado possui uma cor amarela, dourada, laranja ou amarela esverdeada. Estas colorações indicam vanádio no estado de oxidação +5. Se o catalisador tiver uma cor verde, verde claro ou azul claro, o vanádio estará no estado de oxidação +4. Este catalisador pode ser facilmente oxidado ao estado de oxidação +5. Catalisador azul escuro ou preto apresenta vanádio no estado de oxidação +3. Este catalisador não pode ser convertido ao estado de oxidação +5, devendo ser substituído por estar inativo (PAREDES, 2012).

A desativação do catalisador pode ser física ou química. A desativação física consiste na obstrução dos poros do catalisador. Já a desativação química é causada pela alteração nas propriedades de suporte, tais como transformação da fase ativa, alteração da distribuição da dispersão e dos tamanhos dos poros, bem como do volume intersticial (KSIBI et al., 2003).

A transformação da fase ativa pode ter duas origens:

- a formação de novas fases inativas, particularmente, o sulfato de vanadila que participa consideravelmente da desativação do catalisador em baixas temperaturas.
- a infiltração de impurezas que envenenam o catalisador. O efeito de substâncias como arsênio, selênio, halogênios e sulfatos de ferro foram notavelmente estudados. Os sulfatos de ferro são frequentemente depositados no catalisador. Lesokhin e Mukhlenov (1950 apud KSIBI et al., 2003) afirmaram que a atividade catalítica é inversamente proporcional à quantidade de sulfato de ferro presente no estágio catalítico e que sua eliminação restaura a atividade original do catalisador.

Ksibi e colaboradores (2003) concluíram que a principal fonte de desativação dos catalisadores provenientes de uma planta de ácido sulfúrico é a transformação de espécies $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ presentes no catalisador em $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$, após reação de oxidação. Esta nova fase inativa a reação de oxidação do SO_2 .

Além do $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$ (s), a caracterização de amostras de catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ usado evidenciou a formação de diversas espécies oligoméricas de vanádio (IV), tais como: $\text{K}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)$ (s), $\text{K}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_3$ (s), $\text{Na}_2\text{VO}(\text{SO}_4)$ (s) e $\text{Na}_4(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ (s). Todas estas espécies são muito estáveis, dificultando a recuperação da atividade do catalisador (CHARRY et. al., 2008).

Assim, os catalisadores usados consistem de uma mistura relativamente pura de sais de vanádio pentavalente e tetravalente, bem como V_2O_5 , dispersos em uma mistura fundida de pirossulfatos alcalinos (principalmente de sódio e potássio) sobre o substrato de sílica (LOZANO e JUAN, 2001).

A TABELA 3 apresenta uma comparação entre a composição química de catalisadores novos e inativos:

TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DE CATALISADORES NOVOS E DESATIVADOS.

Constituinte	Catalisador Novo (%)	Catalisador Desativado (%)
V_2O_5	6,65	6,18
K_2O	11,77	10,03
Na_2O	2,32	2,32
SO_3	18,00	22,32
Fe_2O_3	0,36	1,43
Cl	0,32	0,35
SiO_2	57,8	48,70
Al_2O_3	-	2,18
V^{4+}	1,17	2,50
V^{5+}	5,45	3,62
$\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$	3,2	1,45

FONTE: Adaptado de KSIBI et al. (2003).

Pode-se verificar que o catalisador desativado possui uma menor quantidade de vanádio pentavalente e uma perda considerável da quantidade de SiO_2 quando comparado ao catalisador novo. Também se nota um aumento na quantidade de impurezas metálicas como ferro e alumínio (KSIBI et al., 2003).

De acordo com Ullmann's (1994 apud OGNÝANOVA et al., 2009), o tempo de vida do catalisador utilizado na produção de ácido sulfúrico é de 10 anos.

O catalisador usado é considerado material perigoso, sendo definido como um passivo ambiental, que deve ser manuseado, eliminado ou processado corretamente para serem evitados danos ao meio ambiente (PAREDES, 2012). Vanádio e níquel são considerados as principais fontes de contaminação. A toxicidade do vanádio e seus efeitos sobre a saúde é altamente dependente de sua forma, sendo o pentóxido de vanádio uma das formas mais tóxicas. Além disso, este composto é ligeiramente solúvel em água (OGNÝANOVA et al., 2009).

Dos impactos ambientais gerados pelo passivo dos catalisadores inativos podem-se citar (PAREDES, 2012):

- Contaminação da água: ocorre pela dissolução do pentóxido de vanádio em um grande volume de água, formando misturas tóxicas;
- Ar: na atmosfera o catalisador inativo é um reagente sólido, que funciona como meio de transporte, o qual promove a combustão de outras matérias combustíveis;
- Solo: os compostos de vanádio são absorvidos pelas plantas e incorporados nos seus processos da cadeia produtiva;
- Riscos para a saúde humana: a inalação de compostos de vanádio pode produzir graves efeitos tóxicos, cuja gravidade dependerá da concentração e do tempo de exposição. Dentre os sintomas iniciais incluem: os olhos lacrimejantes, sensação de queimadura na conjuntiva, rinite serosa ou hemorrágica, dor de garganta, tosse, bronquite e dor no peito, além de ser possivelmente cancerígeno para os seres humanos.

2.4 RECUPERAÇÃO DO VANÁDIO CONTIDO EM CATALISADORES GASTOS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Não há referência sobre a existência de indústrias que realizem a recuperação do vanádio de catalisadores gastos de pentóxido de vanádio suportado sobre óxido de silício ($V_2O_5-SiO_2$).

De acordo com Lozano e Juan (2001), um tratamento utilizado para este resíduo tóxico e perigoso consiste na vitrificação do catalisador e posterior descarte controlado em áreas dedicadas.

Diversos processos hidro e piro metalúrgicos têm sido propostos para a recuperação de metais a partir de catalisadores usados. Em ambos os casos, os metais são recuperados como soluções mistas e, depois, separados através de técnicas convencionais de separação (extração, precipitação seletiva e troca iônica) (OGNYANOVA et al., 2009).

Processos hidro metalúrgicos envolvem lixiviação com soluções ácidas ou alcalinas. (OGNYANOVA et al., 2009). Soluções aquosas de amônia e sais de amônio, ácidos inorgânicos em várias concentrações (por exemplo: HCl, H₂SO₄, HNO₃), oxidantes e álcalis foram avaliados como soluções de lixiviação.

Ho et al. (1994) apud (OGNYANOVA et al., 2009) relataram que a lixiviação alcalina é seletiva para o vanádio sobre ferro, mas dissolve algumas sílicas e é mais cara em termos de reagentes.

Magnani, Kachan e Ferreira (2000) verificaram que os catalisadores podem ser lixiviados com ácido sulfúrico de maneira a reduzir o conteúdo de vanádio, para que possam ser descartados com segurança. O estudo apresentado mostrou que a velocidade de lixiviação é influenciada pelas dimensões das partículas e pela temperatura, e independe da concentração do ácido sulfúrico e da velocidade de agitação.

Lozano e Juan (2001) afirmaram que o vanádio foi recuperado com sucesso por meio da lixiviação com solução de ácido sulfúrico. Neste estudo foi observado que 95% do vanádio total recuperado em cada teste foram solubilizados nos primeiros cinco minutos do experimento.

Korfan et al. (2001) descreveram um processo em três etapas envolvendo lixiviação ácida, oxidação e precipitação para a recuperação de pentóxido de vanádio a partir de catalisador com uma eficiência de 70%. O melhor resultado foi verificado com H₂SO₄ 15% v/v e relação sólido/líquido de 1/5 e temperatura de 60 °C. Conforme pode ser verificado na TABELA 4, quanto maior o volume de ácido em relação à massa de catalisador, maior é a eficiência de remoção do vanádio.

TABELA 4 – O EFEITO DA RAZÃO S/L SOBRE A EFICIÊNCIA DE LIXIVIAÇÃO E A CONCENTRAÇÃO DE V_2O_5 NA SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.

Razão S/L (g/mL)	Eficiência (%)	V_2O_5 (%)
1/15	96,3	0,25
1/10	95,9	0,35
1/5	96,6	0,71
1/3	91,6	1,12
1/2	90	1,65

FONTE: Adaptado de KORFAN et al. (2001).

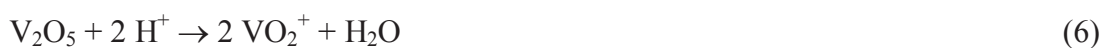
Ognyanova et al. (2009) focaram seus estudos na dissolução seletiva dos metais por tratamento de lixiviação ácida e alcalina.

Entre os reagentes orgânicos, ácidos orgânicos solúveis em água tem atraído mais atenção. Lee et al. (1992) e Zeng e Cheng (2009) (apud Maruzek, 2014 e apud Erust et al., 2016) indicaram a possibilidade de usar ácidos orgânicos (ácidos oxálico e cítrico) para uma lixiviação seletiva de compostos de vanádio de catalisadores usados em processos de hidrodessulfuração (HDS). De acordo com estes estudos, o uso de ambos permite a lixiviação do vanádio. Porém, o ácido oxálico mostrou-se mais seletivo em relação aos compostos de vanádio.

Maruzek (2013) avaliou a utilização do ácido oxálico como agente de lixiviação de vanádio. Os resultados mostraram que, para um catalisador de 180 – 250 μ m lixiviado por 4 h, a 323 K, na presença de solução de ácido oxálico 2% e a uma relação líquido : sólido de 25:1, a extensão de lixiviação do vanádio foi de cerca de 91%.

Mazurek (2014), em outro estudo, concluiu que soluções de ácido cítrico também podem ser usadas com sucesso para lixiviar os componentes da fase ativa (compostos de vanádio e potássio) dos catalisadores. Os parâmetros ótimos encontrados para a lixiviação de catalisador em solução ácida a 10% e pressão atmosférica foram: 323 K, t = 4 h, tamanho de partícula inferior a 0,160 mm e relação S : L inferior a 1:10. Sob estas condições, foi possível dissolver cerca de 90% dos compostos de vanádio.

Tavakoli, Dornian e Dreisinger (2014) estudaram o processo de lixiviação ácida do pentóxido de vanádio, que ocorre de acordo com a seguinte reação:



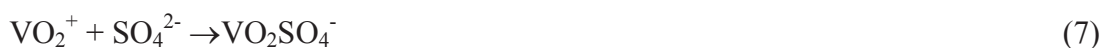
Seus resultados mostraram que a cinética de lixiviação do vanádio a VO_2^+ é rápida, mas que este cátion possui solubilidade baixa e bastante dependente da temperatura e do pH, conforme pode ser visualizado na TABELA 5.

TABELA 5 – SOLUBILIDADE EXPERIMENTAL DO VANÁDIO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA.

Temperatura (°C)	Solubilidade do vanádio (mM) ($\pm 3\%$ de erro)			
	pH = 0,3	pH = 0,6	pH = 1	pH = 1,4
30	102,6	62,8	26,9	8,9
50	82,6	39,3	16,1	6,0
70	42,4	26,1	10,5	3,2
90	32,9	20,6	8,4	1,8

FONTE: Adaptado de TAVAKOLI; DORNIAN; DREISINGER (2014).

Além disso, os autores verificaram que a presença de íons bissulfato/sulfato na solução aumenta a solubilidade do vanádio e atribuíram este aumento à formação do complexo VO_2HSO_4 , de acordo com as seguintes reações:



2.5 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocínética ou eletrorremediação envolve a aplicação de uma corrente contínua, na ordem de mA cm^{-2} , ou de uma diferença de potencial elétrico, na ordem de alguns V cm^{-1} , mediante a introdução de eletrodos no meio a ser tratado (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; YEUNG; GU, 2011). A principal vantagem desta técnica é que ela pode ser aplicada a qualquer meio permeável umidificado, onde o contaminante a ser removido é do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvidos ou não em superfícies sólidas, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução (DENISOV et al., 1996).

Neste processo, as partículas carregadas, solutos e fluidos movimentam-se, através do meio poroso, em direção aos eletrodos, por ação do campo elétrico gerado. Os três mecanismos de transporte principais são eletroosmose, eletromigração e/ou eletroforese

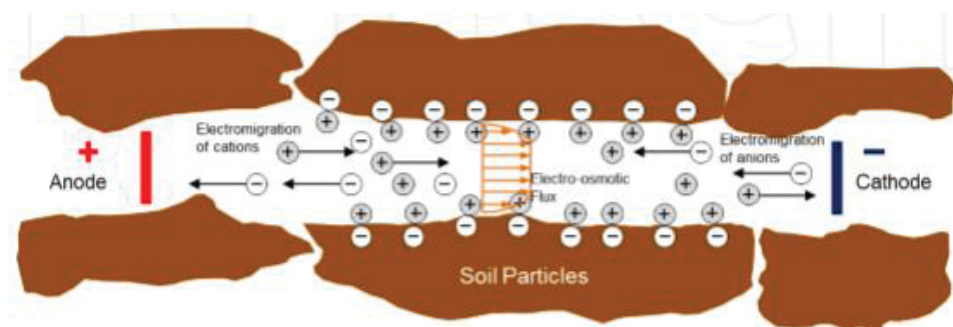
(ACAR; ALSHWABKEH, 1993; VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002; YEUNG; GU, 2011).

- Eletroosmose: movimento do líquido em relação à fase imóvel (matriz sólida). O fluxo eletroosmótico está relacionado ao movimento do excesso de carga da superfície da partícula na direção do campo elétrico. A água, sendo um fluido viscoso, é arrastada pelo movimento dos íons carregados, levando a um fluxo líquido de água na direção do campo elétrico.
- Eletromigração: transporte de íons carregados em solução.
- Eletroforese: movimento de partículas carregadas ou colóides.

ACAR et al. (1995) define a eletrorremediação como uma aplicação controlada de eletromigração e eletroosmose, associado a reações paralelas de eletrólise na região dos eletrodos. A eletromigração é o mecanismo dominante quando os contaminantes são espécies carregadas solúveis, como cátions de metais pesados. Já, a eletroosmose é o principal mecanismo de remoção de contaminantes orgânicos não carregados e/ou fracamente dissociados.

Na FIGURA 10 pode ser visualizado um esquema da remediação eletrocinética de um solo contaminado. Neste, dois eletrodos são dispostos em uma porção de solo contaminado umidificado e uma corrente contínua de baixa intensidade é fornecida (ou é aplicada uma diferença de potencial elétrico). Como consequência, os íons positivos deslocam-se para o cátodo e os íons negativos para o ânodo.

FIGURA 10 – MECANISMOS DE TRANSPORTE EM REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA.



FONTE: CAMESELLE et al. (2013).

Além do transporte de espécies, o campo elétrico gerado também resulta em diversos processos físico-químicos, tais como: difusão de espécies dissolvidas, adsorção/dessorção de espécies, reações químicas, precipitação de componentes dissolvidos e/ou dissolução de

precipitados (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; DENISOV; HICKS; PROBSTEIN, 1996; YEUNG et al., 1997; MASI, 2017). Estes processos ocorrem em consequência das reações de eletrólise nos eletrodos provocadas pelo campo elétrico, com geração de gás oxigênio (O_2) e íons hidrogênio (H^+) no ânodo e gás hidrogênio (H_2) e íons hidroxila (OH^-) no cátodo, de acordo com as reações (9) e (10):

No ânodo: reação de oxidação do oxigênio (ROO):



No cátodo: reação de redução do hidrogênio (RRH):



Logo, o pH na câmara anódica diminui, enquanto na câmara cátodica aumenta durante o processo de remediação eletrocinética. O quanto diminuirá ou aumentará depende da corrente total ou da diferença de potencial aplicada (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR et al., 1995; REDDY; CAMESELLE, 2009; REDDY, 2013; GODOI, et al., 2018).

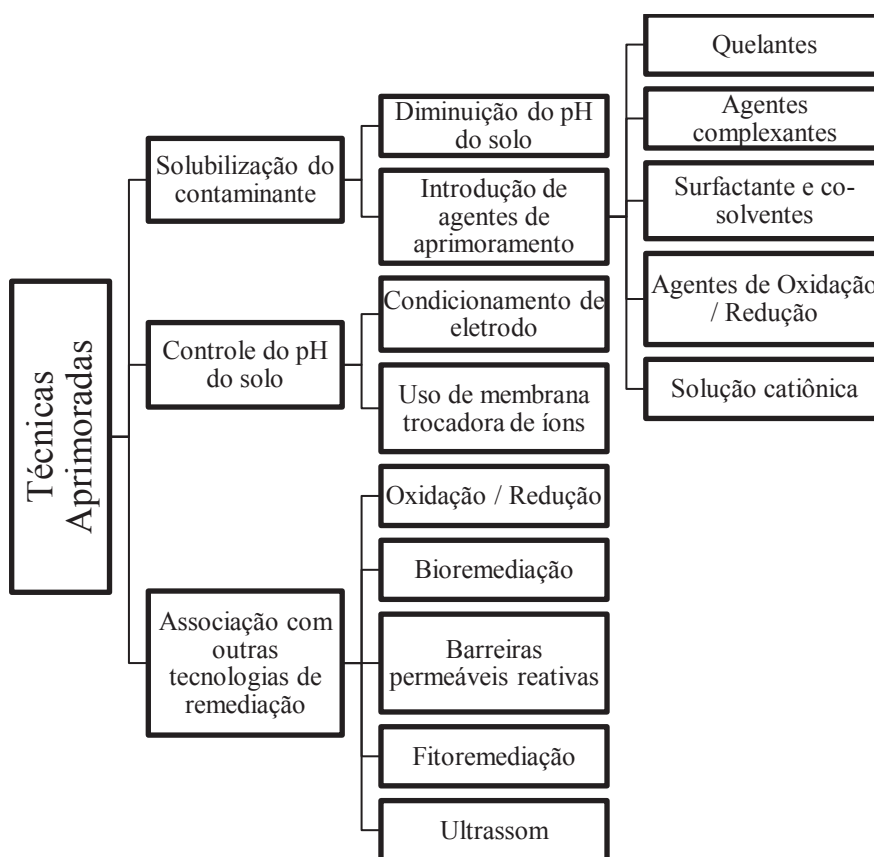
Além disso, os fenômenos de transporte existentes (eletromigração, eletroosmose e eletroforese) causam gradientes de concentração das espécies ao longo do meio, incluindo os produtos da eletrólise (MASI, 2017). A eletromigração dos íons H^+ e OH^- em direção ao eletrodo de carga oposta, provoca o movimento de uma frente ácida em direção ao cátodo e de uma frente básica em direção ao ânodo, resultando em variações de pH em função do tempo e do espaço. Como a taxa de eletromigração é afetada pela mobilidade iônica e, uma vez que os íons hidrogênio são menores e têm 1,76 vezes a mobilidade iônica dos íons hidroxila, a frente ácida, geralmente, move-se com maior velocidade (SAICHEK; REDDY, 2003; MASI, 2017).

Em geral, a especiação dos contaminantes depende do pH. Assim, o pH baixo próximo ao ânodo favorece a dessorção e solubilização dos metais catiônicos, aumentando a sua migração em direção ao cátodo. Por outro lado, o pH mais alto próximo ao cátodo causa a adsorção e/ou precipitação destes metais, o que dificulta o processo de transporte (HICKS e TONDORF, 1994 e REDDY, 1993). Além disso, a presença dos íons H^+ e OH^- pode polarizar os eletrodos e reduzir a efetividade do campo elétrico imposto, além de aumentar o consumo energético (YEUNG; GU, 2011).

Semelhante à maioria das tecnologias de remediação, apenas contaminantes móveis podem ser removidos por eletrorremediação. Por este motivo, os desafios do processo

envolvem a solubilização dos contaminantes e sua manutenção em um estado químico móvel, o controle do pH dentro de uma faixa de valores adequada para a aplicação da eletrorremediação e o baixo consumo de energia (YEUNG; GU, 2011). Diante disto, ao longo dos anos, muitas técnicas foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de remediação eletroquímica de solos contaminados. A classificação dessas técnicas é apresentada na FIGURA 11.

FIGURA 11 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS APRIMORADAS DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA.



FONTE: Adaptado YEUNG; GU (2011).

Assim, diferentes técnicas têm sido propostas com o objetivo de controlar o pH do meio contaminado. Estas técnicas envolvem tanto o condicionamento do eletrodo, quanto o uso de membranas trocadoras de íons. O principal objetivo do condicionamento do reservatório de eletrodo é manter os pH do ânodo e/ou do cátodo dentro das faixas apropriadas específicas para os contaminantes presentes (YEUNG; GU, 2011).

O controle do pH da solução catódica foi uma das primeiras soluções propostas para evitar os efeitos negativos do ambiente alcalino no cátodo. A utilização de vários ácidos,

fortes e fracos, para neutralizar os íons OH^- gerados no cátodo, tem sido reportada na literatura: sulfúrico, nítrico, acético e outros ácidos orgânicos. Na seleção do ácido, alguns fatores precisam ser considerados, tais como: possíveis reações do ácido com os contaminantes e outros componentes do solo, efeito sobre o ambiente, disponibilidade e custo (PAZOS et al., 2008).

Ácidos orgânicos, tais como ácido acético ou ácido cítrico, são ácidos fracos que sofrem dissociação parcial em água. Há diversas vantagens em se utilizar esses ácidos para depolarizar os íons OH^- gerados no cátodo: (1) são ambientalmente seguros e biodegradáveis, (2) possuem certa capacidade tamponante, logo conseguem manter o pH do eletrólito relativamente estável, (3) são agentes complexantes, assim formam complexos solúveis com os metais, o que aumenta a sua solubilidade e mobilidade, (4) a concentração dos íons gerados por dissociação ácida é muito baixa, resultando aumento na condutividade elétrica e, por consequência, menor consumo energético, (5) impedem a formação de outros sais insolúveis nas vizinhanças do cátodo, impedindo o desenvolvimento de uma zona de baixa condutividade elétrica (YEUNG; GU, 2011).

A neutralização da reação de eletrólise da água no cátodo também ajuda a diminuir a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos e, conseqüentemente, diminui o gasto energético (PUPPALA et al., 1997).

Outra técnica utilizada para controle do pH do meio contaminado é o uso de membranas de troca iônica. A utilização de membranas é uma técnica promissora, pois não introduz produtos químicos adicionais ao sistema. Neste caso, uma membrana de troca catiônica instalada entre o compartimento catódico e o meio contaminado irá evitar que os íons OH^- gerados no cátodo migrem para o meio contaminado e precipitem os contaminantes metálicos na forma de hidróxidos. Por outro lado, os cátions metálicos podem migrar do meio através da membrana de troca catiônica para o compartimento catódico e precipitar com os íons OH^- já na superfície da membrana, causando incrustações na membrana. A deposição de incrustantes na superfície da membrana diminuiu o desempenho da membrana, resultando em um aumento na resistência ao fluxo da membrana. Este é o principal fator que limita o uso de membranas de troca iônica na remediação eletroquímica (YEUNG; GU, 2011).

Puppala e colaboradores (1997) avaliaram o uso da membrana NafionTM para limitar o transporte dos íons OH^- no solo durante o processo de remediação eletroquímica de um solo argiloso contaminado com chumbo. O objetivo era reduzir o consumo do ácido utilizado para

neutralizar os íons OH^- gerados no cátodo. Porém, houve um aumento no consumo de energia do processo devido à resistência elétrica da membrana.

A remediação eletrocinética oferece vantagens únicas em comparação com outras tecnologias convencionais. Essas vantagens incluem (REDDY; CAMESELLE, 2009):

- aplicabilidade a matrizes heterogêneas e de baixa permeabilidade;
- aplicabilidade em condições saturadas ou insaturadas (ainda na presença de água);
- pode ser implementado *in situ* e *ex situ*;
- pode ser usado para extrair vários tipos de poluentes, incluindo suas misturas (por exemplo, metais pesados, radionuclídeos, contaminantes orgânicos);
- pode ser associado a outras tecnologias de remediação.

2.5.1 Migração

Conforme visto anteriormente, a remediação eletrocinética envolve a aplicação de um potencial elétrico ou de uma corrente contínua. O campo elétrico gerado é representado por um vetor, logo possui uma direção preferencial que é a direção principal de transporte dos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no meio. O transporte é possível devido ao surgimento dos fenômenos já mencionados de eletromigração, eletro-osmose e eletroforese, todos vinculados à intensidade do campo elétrico (DONG et al., 2013 apud RASO, 2017). No entanto, os princípios do transporte de espécies sob um campo elétrico demonstram que a migração iônica é o mecanismo mais importante de transporte de massa na remediação eletrocinética na maioria dos solos (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993).

O fluxo mássico, por migração, da espécie iônica i na direção x é dado pela equação (11):

$$J_i(x) = -\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad (11)$$

Onde:

J_i = fluxo mássico da espécie i ($\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$)

D_i = coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

C_i = concentração molar da espécie i (mol m^{-3})

ϕ = potencial eletrostático (V)

z_i = carga da espécie i

F = constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

R = constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K).

A mobilidade iônica efetiva das espécies i , μ_i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$), está relacionada ao coeficiente de difusão efetivo pela equação de Einstein-Smoluchowski (BARD; FAULKNER, 2001):

$$\mu_i = \frac{|z_i|FD_i}{RT} \quad (12)$$

Na equação (12), pode-se verificar que a mobilidade de um determinado íon é função de seu coeficiente de difusão e de sua carga. A razão entre a mobilidade iônica de espécies carregadas, sob um campo elétrico, e seu coeficiente de difusão é cerca de 40 vezes a carga da espécie ($40 z_i$ por unidade de potencial, V). Logo, a migração torna-se um importante contribuinte para o fluxo total de espécies carregadas (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993).

Substituindo a equação (12) na equação (11), tem-se:

$$J_i(x) = -\mu_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad (13)$$

Onde:

J_i = fluxo mássico da espécie i ($\text{mol m}^2 \text{ s}^{-1}$)

μ_i = mobilidade iônica efetiva da espécie i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)

C_i = concentração molar da espécie i (mol m^{-3})

ϕ = potencial eletrostático (V)

Assim, pode-se verificar que o fluxo mássico devido à eletromigração das espécies depende diretamente da mobilidade iônica efetiva, da concentração molar da espécie química e do campo elétrico (BARD; FAULKNER, 2001).

Em sistemas com transporte de massa unidirecional, através de uma área de seção transversal A (m^2), em que a migração é o fenômeno predominante, tem-se para as espécies i que:

$$i_i = i_{m,i} = \frac{z_i^2 F^2 A D_i C_i}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (14)$$

A corrente i_i pode ser reescrita como:

$$i_i = |z_i| F A \mu_i C_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (15)$$

Onde:

i_i = corrente proveniente de um fluxo de espécies i (A)

$i_{m,i}$ = corrente devido ao fluxo de espécies i por migração (A)

z_i = carga da espécie i

F = constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹)

A = área da seção transversal (m²)

μ_i = mobilidade iônica efetiva da espécie i (m² s⁻¹ V⁻¹)

C_i = concentração molar da espécie i (mol m⁻³)

ϕ = potencial eletrostático (V)

Para um campo elétrico unidirecional e constante:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta E}{l} \quad (16)$$

Onde:

ΔE = diferença de potencial (V)

l = distância (m)

Na equação (16), $\Delta E/l$ é o campo elétrico (V/cm) decorrente da alteração no potencial ao longo da distância. Portanto, (BARD; FAULKNER, 2001):

$$i_i = \frac{|z_i| F A \mu_i C_i \Delta E}{l} \quad (17)$$

Onde:

i_i = corrente proveniente de um fluxo de espécies i (A)

z_i = carga da espécie i

F = constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

A = área da seção transversal (m^2)

μ_i = mobilidade iônica efetiva da espécie i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)

C_i = concentração molar da espécie i (mol m^{-3})

ΔE = diferença de potencial (V)

l = distância (m)

Quando uma diferença de potencial é aplicada a um sistema, os íons presentes na solução movem-se sem ser oxidado ou reduzido, o que pode ser comprovado pelo registro de uma corrente mensurável pelo potenciostato, mesmo na ausência de eletrólise (ou seja, nenhuma alteração química líquida). Em outras palavras, as cargas do eletrodo, que estabelecem uma diferença de potencial em relação à solução, precisam ser compensadas por um excesso de íons da carga oposta, algo semelhante a uma dupla camada de cargas (CIAMPI et al., 2018).

2.5.2 Eletroneutralidade

Em sistemas eletroquímicos, a maior parte da solução, geralmente, pode ser considerada eletricamente neutra. Isto porque, em qualquer volume de controle do eletrólito, as forças eletrostáticas entre os íons são capazes de neutralizar a carga ou causar um nível muito baixo de desequilíbrio elétrico. Em outras palavras, a energia potencial de qualquer sistema de íons é minimizada se a carga líquida for uniformemente distribuída. Porém, isto é válido apenas no seio do eletrólito, pois perto dos eletrodos e perto das superfícies carregadas, a formação de uma dupla camada elétrica leva a um desequilíbrio de carga (MASI, 2017; CIAMPI et al., 2018).

A densidade de carga, q (C m^{-3}), em um volume de controle do eletrólito, é:

$$q = F \sum_{i=1}^M C_i z_i \quad (18)$$

Onde:

q = densidade de carga (C m^{-3})

$F =$ constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

$C_i =$ concentração molar da espécie i (mol m^{-3})

$z_i =$ carga da espécie i

Pela lei de Gauss, assumindo que não estão presentes campos magnéticos variáveis no tempo, a relação entre o potencial elétrico e a densidade de carga no eletrólito é definida pela equação de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\varepsilon} \quad (19)$$

Onde:

$q =$ densidade de carga (C m^{-3})

$\varepsilon =$ permissividade do solvente (F m^{-1})

Desta forma, a equação de Poisson pode ser usada para associar o balanço de carga iônica no eletrólito com o potencial elétrico (KRABBENHØFT; KRABBENHØFT, 2008; MASI, 2017):

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + F \sum_{i=1}^M C_i z_i = 0 \quad (20)$$

Esta equação assegura a condição de eletroneutralidade em um sistema global. Quando a eletroneutralidade local é assumida:

$$\sum_{i=1}^M C_i z_i = 0 \quad (21)$$

A implicação matemática é, então, que o potencial elétrico satisfaz a equação de Laplace:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad (22)$$

Portanto, existe uma distribuição uniforme da concentração e, conseqüentemente, da condutividade da solução dos poros do material contaminado dentro da célula eletroquímica (REDDY; CAMESELLE, 2009).

2.5.3 Variações na condutividade (resistividade) iônica

A resistividade iônica (ρ) é uma medida da oposição de um material ao fluxo de carga iônica. Uma baixa resistividade indica um material que prontamente permite a passagem de uma carga iônica.

Conhecendo-se a resistividade iônica de uma solução, é possível determinar sua condutividade (σ) através da equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (23)$$

Ou seja, a condutividade é uma medida da capacidade de uma solução aquosa de transferir cargas iônicas, sendo dependente da concentração e da mobilidade dos íons presentes na solução.

Em um experimento de remediação eletrocinética, a condutividade / resistividade da solução eletrolítica é influenciada por uma combinação de fatores, tais como: concentração inicial das espécies, distribuição espacial e temporal da mobilidade iônica de cada espécie, concentração dos íons gerados por dissociação ácida, reatividade destes íons ou capacidade de formar complexos com outras espécies, reações de precipitação e de dissolução, além da taxa de produção dos íons H^+ no ânodo.

As reações de eletrólise da água provocam um aumento da concentração de íons dentro do leito durante o processo de eletrorremediação. Na câmara anódica, a produção de íons H^+ devido à eletrólise da água provoca um aumento da condutividade da solução. Além disso, o deslocamento da frente ácida, devido à eletromigração destes íons, provoca uma diminuição do pH do meio que favorece a dissociação de compostos solúveis da amostra, produzindo um grande número de ânions que migram para a câmara anódica. Por outro lado, na câmara catódica pode ocorrer uma redução na condutividade do fluido, pois os íons H^+ e outras espécies catiônicas encontram os íons OH^- , produzidos no cátodo, e formam água e precipitados (JI et al., 2019; CAO, 1997; RAMÍREZ et al., 2015).

Em seu estudo, CAO (1997) verificou uma diminuição consistente da condutividade na região catódica e a condutividade da solução foi diminuindo constantemente em direção à região anódica ao longo do tempo, o que foi atribuído à diminuição da concentração do íon dissolvido, que prevaleceu sobre o aumento da concentração de H^+ .

Ji e colaboradores (2019), ao estudarem a remoção de metais pesados de cinzas, verificaram uma pequena tendência de aumento da condutividade da solução eletrolítica na câmara do cátodo da metade para os estágios finais do experimento. Este resultado, contrário ao que era teoricamente esperado, foi atribuído a dois fatores. Por um lado, a produção de íons OH^- foi maior do que a taxa de consumo destes íons pelos cátions de metais pesados. Por outro lado, os elementos de metais pesados como Pb e Zn, estando presentes nos estados $[Pb(OH)_3]^-$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_3]^-$ e $[Zn(OH)_4]^{2-}$ também podem levar ao aumento da condutividade.

2.5.4 Variações na intensidade da corrente elétrica

Durante o processo de remediação eletrocínética, a corrente elétrica medida é uma resposta ao transporte de cargas que ocorre de um eletrodo ao outro devido ao movimento dos íons da solução contida nos poros do meio. Em geral, a corrente elétrica correlaciona-se positivamente com a diferença de potencial aplicada, com a condutividade do meio e com o teor de água no meio, entre outros (ZHU et al., 2016).

Em experimentos conduzidos pelo método potencioestático (isto é, aplicação de potencial constante durante todo o experimento), a corrente elétrica medida está diretamente relacionada aos fenômenos de condutividade, ao transporte de espécies existentes no sistema e ao consumo de energia (GAO et al., 2013 e JI et al., 2019). Quanto maior a concentração dos íons, maior será a condutividade da solução e, por consequência, maior será a corrente elétrica medida (JI et al., 2019).

A diminuição da corrente elétrica (aumento da resistividade), ao longo do processo de eletrorremediação, é um fenômeno que foi observado por diversos pesquisadores (YUAN e WENG, 2006; ALTAEE et al., 2008; DE GIOANNIS et al., 2009 *apud* MASI; IANNELLI e LOSITO, 2016; ZHU et al. 2016; TANG et al., 2018; JI et al., 2019). Este comportamento pode ser atribuído à gradual depleção de sais, à precipitação de espécies químicas no cátodo na forma de compostos não solúveis e não carregados (em especial carbonatos, óxidos e

hidróxidos) que bloqueiam os poros do material e impedem o transporte dos íons e à polarização dos eletrodos (MASI; IANNELLI e LOSITO, 2016; TANG et al., 2018).

Alguns exemplos de íons capazes de se mover livremente e presentes em sistemas eletrocinéticos são: íons H^+ produzidos no ânodo e íons OH^- produzidos no cátodo por eletrólise da água; íons produzidos pela ionização completa da solução eletrolítica adicionada à câmara anódica; cátions e ânions produzidos por ionização completa de sais solúveis; e, cátions e ânions produzidos por dissociação de sais solúveis ou insolúveis ou outros compostos complexos contendo metais pesados, quando submetidos a condições ácidas (JI, 2019).

Ramírez et al. (2015), ao estudarem o processo de remediação eletrocinética de hidrocarbonetos do solo, observaram um pico de corrente, seguido por uma gradual diminuição até estabilidade. A diminuição da corrente elétrica resultou da remoção de espécies iônicas da solução contida nos poros, devido ao fenômeno de eletromigração, através do solo que causou o acúmulo de espécies aniônicas e catiônicas nos compartimentos anódico e catódico, respectivamente, e a formação de precipitados em região de maior pH.

Masi, Iannelli e Losito (2016), ao estudarem a eletrorremediação de sedimentos marinhos contaminados por metais, verificaram o mesmo comportamento. A redução da intensidade da corrente elétrica foi atribuída à gradual depleção de sais e à precipitação de espécies químicas no cátodo.

Zhu et al. (2016) estudaram a eletroremediação de solo contaminado com flúor. Na fase inicial do experimento, por causa da dessorção dos poluentes, dissolução, troca iônica e geração de íons H^+ e OH^- , a concentração de íons migrando na solução aumentou, consequentemente, a condutividade também aumentou, assim como a corrente elétrica. Depois disso, possivelmente devido à dissolução mineral do solo que provocou o bloqueio dos poros do mesmo, aos gases gerados pela eletrólise da água e à precipitação perto do cátodo, houve uma diminuição do grau de saturação e condutividade da solução eletrolítica, e a corrente elétrica diminuiu gradualmente com o tempo.

Ji e colaboradores (2019), na remoção de metais pesados de cinzas pelo processo de eletroremediação, também encontraram um pico de corrente logo após início do experimento, com posterior redução gradual, até estabilização. No início do experimento, vários cátions e ânions moveram-se em direção às câmaras catódica e anódica, respectivamente. Gradualmente, diferentes tipos de íons foram lixiviando das cinzas para a solução que estava nos poros e, sob a ação de eletromigração, os cátions e ânions lixiviados migraram para as

câmaras. Associado a isso, compostos insolúveis ou não-carregados foram produzidos pelos cátions na câmara catódica junto com os íons OH^- , os quais foram, eventualmente, ligados à superfície do eletrodo de grafite para formar um filme de óxido protetivo, filme passivo ou outros, resultando no aumento da resistência e diminuição da corrente elétrica na área da amostra (JI et al., 2019).

2.5.5 Variações na distribuição de potencial na câmara principal

Mantendo-se constante a diferença de potencial entre os eletrodos, o perfil de potencial no meio é determinado, praticamente, pela distribuição de íons na solução dos poros. Logo, a distribuição do íon principal no meio é um dos fatores importantes que afetam a eficiência da remediação eletrocinética.

Como a diferença de potencial aplicada é fixada entre o cátodo e o ânodo, o meio sólido é praticamente não condutor; a magnitude da diferença de potencial é inversamente proporcional à condutância elétrica relativa da água dos poros do meio e está intimamente relacionada à variação dos potenciais de interface entre os eletrodos e a massa da amostra (ZHU et al., 2016).

No início do processo de eletroremediação realizado pelo método potencioestático, a curva de potencial versus a distância a um dos eletrodos apresenta-se aproximadamente linear, exceto nas regiões próximas aos eletrodos. Isto porque a composição iônica da água dos poros em todo o corpo da amostra e a condutividade elétrica é uniforme. Já a razão para a maior diferença de potencial no meio próximo aos eletrodos parece estar relacionada à maior resistência elétrica da interface sólido-líquido dos eletrodos (ZHU et al., 2016; JI et al., 2019).

Com o passar do tempo de remediação, o gradiente de potencial nas regiões próximas a ambos os eletrodos pode gradualmente variar. ZHU et al. (2016) verificou um aumento constante do potencial nas regiões próximas a ambos os eletrodos. Isso em razão do aumento gradual da condutância da água dos poros provocado pela ação mútua de eletromigração e fluxo eletroosmótico. JI e colaboradores (2019) verificaram um lento aumento do potencial na região próxima à câmara catódica, enquanto que o potencial próximo à câmara anódica diminuiu lentamente com o aumento do tempo de remediação. Isto porque a quantidade de íons na solução dos poros próxima à área do cátodo excedeu a quantidade de íons na solução dos poros próxima ao ânodo, o que significa que a condutividade na região próxima ao cátodo foi maior.

Sendo assim, a migração de íons através da solução contida nos poros da amostra torna-se um fator importante que determina a distribuição de potencial em um longo período de tratamento eletrocinético (JI et al., 2019).

2.5.6 Eletrorremediação de catalisadores

O processo de remediação eletrocinética tem sido estudado pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR desde 2004, inicialmente, em solos contaminados. Concomitante aos estudos em solo, em 2005 iniciaram-se as pesquisas de aplicação da eletrorremediação em catalisadores desativados.

Assim, dando início aos estudos, Baptista (2005) avaliou o potencial de recuperação dos metais níquel e vanádio de catalisadores desativados do processo de FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*) através da técnica de remediação eletrocinética. Para tanto, foi comparado o processo de lavagem ácida, com o processo de eletrorremediação e com a lavagem ácida associada à eletrorremediação. O tempo de tratamento foi de 96 h. Como eletrólito foi utilizado o ácido sulfúrico nas concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. O campo elétrico utilizado na eletrorremediação foi de 0,5 V cm⁻¹. Os resultados mostraram que para a concentração de 2,0 mol L⁻¹, a maior remoção de vanádio do catalisador foi conseguida através do processo de lavagem ácida. No entanto, para a concentração de 1,0 mol L⁻¹, a maior porcentagem de remoção foi conseguida com a associação do processo de lavagem ácida com eletrorremediação. Além disso, a porcentagem de remoção de vanádio foi praticamente igual para os processos de eletrorremediação e lavagem ácida. Também se verificou que o processo de remediação eletrocinética não interfere na morfologia da estrutura zeolítica do catalisador.

Dando sequência ao estudo, Creplive (2008) mostrou, através da concentração de vanádio do eletrólito, que a imersão prévia do catalisador em ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ por 24 h e posterior aplicação de campo elétrico (0,5 V cm⁻¹) com passagem de eletrólito (100 mL h⁻¹) por mais 48 h é a melhor forma de tratamento. Neste estudo não foi determinada a porcentagem de remoção do vanádio do catalisador. O estudo reafirmou que não houve modificação na morfologia do catalisador após processo de remediação com passagem de eletrólito.

Os resultados apresentados nestas duas pesquisas proporcionaram a metodologia do teste de bancada para a execução de experimentos de eletrorremediação de catalisadores.

Valt (2012), além de dar sequência ao estudo do efeito das variáveis do processo de remediação sobre a remoção de metais do catalisador, avaliou a capacidade adsorptiva do catalisador remediado em relação ao dióxido de carbono e a sua capacidade catalítica no craqueamento de hidrocarbonetos do catalisador eletrorremediado. A metodologia de remediação eletrocinética utilizada baseou-se na melhor condição de tratamento encontrada por Creplive (2008). Foi avaliado, também, o citrato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, o eletrodo de Ti/Ru-Ir como ânodo e o aço inox 304 como cátodo. Os resultados obtidos validaram os trabalhos anteriores. A maior remoção de vanádio ficou em 31% com a utilização de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, o citrato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou-se promissor para a remoção de vanádio do catalisador (29%) e o eletrodo de Ti/Ru-Ir reduziu o gasto energético do processo, mas com uma redução considerável da eficiência de remoção do vanádio. Por fim, o catalisador remediado com ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou capacidade de conversão 6% superior ao catalisador desativado, demonstrando melhoras em sua atividade catalítica.

Deniz (2015) avaliou a remoção de vanádio dos catalisadores de FCC através de planejamento fatorial 2^k . Foi utilizado como eletrólito o ácido sulfúrico, conforme Baptista (2005) e Valt (2012) e de acordo com a metodologia estabelecida por Creplive (2008): imersão prévia no eletrólito por 24 h e posterior aplicação de campo elétrico com circulação de eletrólito por 48 h. Com base nos experimentos realizados por Sanches (2013), utilizou-se cátodo de chumbo (Pb) e ânodo de Ti/Ru-Ir. As variáveis estudadas foram concentração do eletrólito ($0,5$, $0,75$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e campo elétrico aplicado ($0,25$, $0,40$ e $0,55 \text{ V cm}^{-1}$). Os resultados mostraram a dependência entre as variáveis. A maior remoção de vanádio foi de 25,75%, com uma concentração de H_2SO_4 de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e campo elétrico de $0,55 \text{ V cm}^{-1}$. Esta condição apresentou maior consumo energético quando comparado à utilização de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e potencial de 5 V ($0,25 \text{ V cm}^{-1}$). Nesta última condição, a remoção de vanádio foi de 23%. A utilização do planejamento fatorial foi em nível moderado, satisfatória.

O objetivo principal do trabalho realizado por Leonel (2016) foi estudar os mecanismos envolvidos na recuperação da capacidade catalítica da superfície do catalisador eletrorremediado. Para tanto, os catalisadores de FCC foram remediados, conforme trabalhos anteriores, utilizando como eletrólito ácido sulfúrico, ácido cítrico e citrato de sódio, todos na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Verificou-se, através das técnicas de FRX e EDS, que as remediações com eletrólitos ácidos removem mais contaminantes metálicos e,

também, alumínio e lantânio, enquanto a remediação alcalina remove pequenos percentuais de lantânio, vanádio e fósforo, porém ocorre um acréscimo considerável no teor de sódio. Os testes de conversão mostraram elevada atividade e baixa seletividade para o catalisador remediado com ácido sulfúrico. Já o catalisador remediado com citrato de sódio gerou mais gasolina e menos coque. Pode-se concluir que a recuperação parcial da atividade catalítica dos catalisadores após a eletrorremediação deveu-se ao aumento da área superficial e remoção de contaminantes, que permitiram uma melhor acessibilidade aos sítios ácidos disponíveis para catálise.

Godoi (2016) avaliou a influência de dois eletrólitos (ácido sulfúrico e citrato de sódio) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ e dos potenciais de 5 e 11 V (0,25 e 0,55 V cm⁻¹) na remoção do vanádio de catalisadores desativados de FCC. O estudo foi realizado em duas etapas, sendo que na segunda foi utilizada uma membrana catiônica no cátodo com o objetivo de manter o pH estável no leito do reator. Em todos os experimentos, o catalisador ficou, inicialmente, imerso no eletrólito por 24 h e, na sequência, foi feita a eletrorremediação por 48 h associado à lavagem do catalisador. A melhor condição de eletrorremediação foi a que utilizou câmara catódica extra, citrato de sódio na concentração de 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito e campo elétrico de 0,25 V cm⁻¹. Nesta condição, a remoção de vanádio foi de 17,9%.

Deniz (2019), em seu estudo, avaliou os fenômenos de transporte envolvidos no processo de eletrorremediação do contaminante vanádio presente no catalisador de FCC desativado. Os resultados mostraram pouca influência dos fenômenos de eletroforese, eletroosmose, difusão e gradiente hidráulico, quando comparados ao fluxo migracional sobre a quantidade de vanádio removido. Para a melhor condição de remediação avaliada, o fluxo migracional representou cerca de 90% da remoção.

A TABELA 6 apresenta de forma resumida os estudos de remediação eletrocinética de catalisadores desenvolvidos pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada da UFPR, utilizando um reator de 20 cm de comprimento na região da câmara principal.

TABELA 6 – RESUMO DE ESTUDOS DESENVOLVIDOS EM CATALISADOR DE FCC PELO GEA.

Autor/Ano	Objetivo	Potencial (V)	Eletrólito utilizado	Eletrodos	Variáveis experimentais	Resultados
BAPTISTA, 2005	Remoção de Ni e V	10	H ₂ SO ₄ 0,5, 1,0 e 2,0 mol L ⁻¹ 20 mL h ⁻¹	Cátodo – Aço inox 304 Ânodo – Pb	- Lavagem ácida - Potencial - Lavagem + Potencial	Maior remoção de Ni e V para: H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , lavagem ácida + potencial aplicado.
CREPLIVE, 2008	Remoção de V	11	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ 100 mL h ⁻¹	Cátodo – Aço inox 304 Ânodo – Pb e Ti	- Potencial - Lavagem ácida - Lavagem ácida + potencial com bombeamento - Repouso + potencial com bombeamento	Melhor condição: repouso por 24 h, aplicação de potencial concomitante bombeamento durante 48 h.
VALT, 2012	Regeneração do catalisador para avaliação como adsorvente de CO ₂ e como catalisador de craqueamento.	11	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,5 mol L ⁻¹ 100 mL h ⁻¹	Cátodo – Pb Ânodo – Ti/Ru-Ir	----	Maior remoção de V: H ₂ SO ₄ Melhor adsorvente de CO ₂ : Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,5 mol L ⁻¹ . Melhor atividade catalítica: H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ .
DENIZ, 2015	Remoção de V	5 – 8 – 11	H ₂ SO ₄ 0,5 – 0,75 – 1,0 mol L ⁻¹ 60 mL h ⁻¹	Cátodo – Pb Ânodo – Ti/Ru-Ir	----	Maior remoção de V: ácido sulfúrico 1,0 mol L ⁻¹ e 11 V.
LEONEL, 2016	Reativação do catalisador	11	H ₂ SO ₄ – C ₆ H ₈ O ₇ – Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 1,0 mol L ⁻¹ 100 mL h ⁻¹	Cátodo – Pb Ânodo – Ti/Ru-Ir	----	Ácido: recuperou cristalinidade e favoreceu retirada de metais e lantanídeos.
GODOI, 2016	Remoção de V	0 – 5 – 11	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ e H ₂ SO ₄ 0,5 e 1 mol L ⁻¹ 60 mL h ⁻¹	Cátodo – Pb Ânodo – Ti/Ru-Ir	Membrana catiônica e câmara catódica extra Católito: NaCl 0,1 mol L ⁻¹	Uso da câmara catódica dupla teve menor consumo energético por mol de vanádio removido.
DENIZ, 2019	Avaliação dos fenômenos de transporte	5 – 8 – 11 (0,01 A)*	H ₂ SO ₄ 0,1 – 0,5 – 0,75 e 1,0 mol L ⁻¹ 40 mL h ⁻¹	Cátodo – Pb Ânodo – Ti/Ru-Ir	Potenciostático e *Galvanostático	Fluxo migracional representou cerca de 90% da remoção.

FONTE: A autora (2020).

Estes estudos de causa-efeito permitiram o conhecimento das variáveis que influenciam o processo de remoção dos contaminantes do catalisador, tais como: tipo e

concentração do eletrólito, campo elétrico aplicado e tipo de eletrodo utilizado. Com base neste conhecimento, faz-se necessário, então, entender como estas variáveis afetam a eficiência do processo de remoção de contaminantes do catalisador e o consumo energético.

Assim, esta pesquisa dará sequência aos estudos já realizados, contribuindo com um maior entendimento da relação entre o campo elétrico aplicado e o seu poder de alcance ao longo do leito de catalisador, bem como do efeito do campo elétrico aplicado na especiação do íon de vanádio e, consequentemente, na remoção do vanádio por eletromigração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento da presente pesquisa que foi dividida em Fase Preparatória e Fases I, II e III. Também serão apresentados o método analítico empregado na caracterização do catalisador e a metodologia empregada na definição das condições experimentais dos experimentos de eletrorremediação (Fase Preparatória), os procedimentos experimentais utilizados nos experimentos de eletrorremediação (Fases I, II e III) e o método analítico utilizado para determinação da concentração de vanádio na solução eletrolítica.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Catalisador

O material investigado neste estudo consiste em catalisador gasto utilizado na produção comercial de ácido sulfúrico contendo como princípio ativo o pentóxido de vanádio e substrato de óxido de sílica.

3.1.2 Eletrólito

Estudos realizados por Baptista (2005), Creplive (2008), Guaracho et al. (2009) e Valt (2012) concluíram que o ácido sulfúrico é um eletrólito adequado para a remoção de vanádio. O catalisador em estudo, em contato com a água, gera uma solução de ácido sulfúrico. Desta forma, o eletrólito utilizado foi água deionizada e a solução formada pelo contato do catalisador com a água foi chamada de solução eletrolítica.

Nos experimentos com recirculação na câmara catódica foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico com concentração de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, apenas para manter o pH mais próximo ao da solução existente dentro da câmara eletrocinética e evitar a precipitação de V_2O_5 .

3.1.3 Eletrodos

A escolha do material a ser empregado como cátodo e/ou ânodo em um reator eletrocinético é de fundamental importância, pois esta escolha afeta tanto a eficiência do processo de eletrorremediação quanto o consumo energético. Os eletrodos devem possuir alta

resistência à corrosão, o que garante estabilidade ao sistema, principalmente em meios agressivos. Também devem apresentar elevados sobrepotenciais para as reações de oxidação de oxigênio (ROO) e de redução de hidrogênio (RRH), de maneira que a barreira energética seja suficiente para inibi-las (MAKISHI, 2014). Conforme já descrito, estas reações ocorrem paralelamente ao processo de remediação eletrocinética, diminuindo a eficiência do processo devido à geração de gases. Por outro lado, para a maioria dos processos eletroquímicos, a utilização de um ânodo com baixo sobrepotencial acarreta considerável redução de custo, devido à redução na diferença de potencial operacional da célula (ANDRADE et al., 2004).

O material escolhido para o ânodo foi o titânio com 2 mm de espessura recoberto por óxidos de irídio (Ir), rutênio (Ru), ródio (Rh) e tântalo (Ta), conhecido pelo nome comercial DSA[®] (ânodo dimensionalmente estável) e produzido pela DENORA[®]. Isto porque, de acordo com trabalhos encontrados na literatura, o titânio apresenta alto sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio em meios ácidos, tais como: ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico (HUNSOM et al., 2005; WANG et al., 2006; MATURI et al., 2006; SHAHRANI et al., 2005 *apud* MAKISHI, 2014). Além disso, conforme trabalhos realizados por LASSALI (2000) e ZANTA (2000) *apud* MAKISHI (2014), o eletrodo de Ti/Ru-Ir é bastante resistente a processos corrosivos.

Já o material escolhido como cátodo foi o aço inox AISI 304 com cerca de 1 mm de espessura. Esta escolha baseou-se no fato do aço resistir bem ao problema de oxidação em sua superfície, pois a reação mais significativa no cátodo é a quebra da molécula de água gerando hidroxila (KAMINARI, 2011).

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 13, as placas metálicas utilizadas como eletrodos foram cortadas em forma de raquete, com diâmetro aproximado de 80 mm, com o objetivo de conseguir um melhor contato elétrico e fixadas às placas de acrílico com cola quente. Os eletrodos foram conectados ao gerador de corrente e potencial por meio de garras ligadas aos cabos elétricos.

3.1.4 Membranas Íon-Seletivas

Uma membrana é uma barreira física que separa duas fases e limita, total ou parcialmente, o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases (MÜLLER, 2013). A membrana assemelha-se a uma lâmina plástica e é reforçada por um tecido de fibra sintética, geralmente, teflon ou nylon na forma de tela, para melhor resistência mecânica e

estabilidade dimensional. É impermeável à água, mesmo a baixa pressão. As membranas devem ter alta seletividade e permeabilidade iônica e devem ter estabilidade química em uma ampla faixa de pH (MACHADO, 2008).

As membranas íon-seletivas são classificadas em membranas íon-seletivas catiônicas e membrana íon-seletivas aniônicas (MÜLLER, 2013). As propriedades de uma membrana de troca iônica são determinadas pela matriz polimérica e pelo tipo e concentração das cargas fixadas. A matriz polimérica é responsável pela estabilidade mecânica, química e térmica da membrana. O tipo e a concentração das cargas fixadas determinam a seletividade e a resistência elétrica (MACHADO, 2008).

As membranas íon-seletivas catiônicas contêm grupos carregados negativamente, tais como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, sendo os mais comuns $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, fixados na cadeia principal da membrana. Estes grupos permitem a passagem de cátions, mas não de ânions. As membranas íon-seletivas aniônicas contêm grupos carregados positivamente, como $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, sendo os mais utilizados $-\text{NR}_3^+$ e $-\text{NR}_2\text{H}^+$, fixados na cadeia principal da membrana que permitem a passagem de ânions, mas não de cátions (MACHADO, 2008; MÜLLER, 2013).

Nos experimentos da Fase III foi utilizada a membrana de troca catiônica (CME) CMI-7000S da empresa Membranes International Inc. A estrutura polimérica desta membrana é formada por um gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno. O grupo funcional é o ácido sulfônico. Sua resistência elétrica em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl é inferior a 30 ohm.cm^2 . Demais especificações técnicas podem ser encontradas no Apêndice A.

3.1.5 Instrumentos eletroquímicos

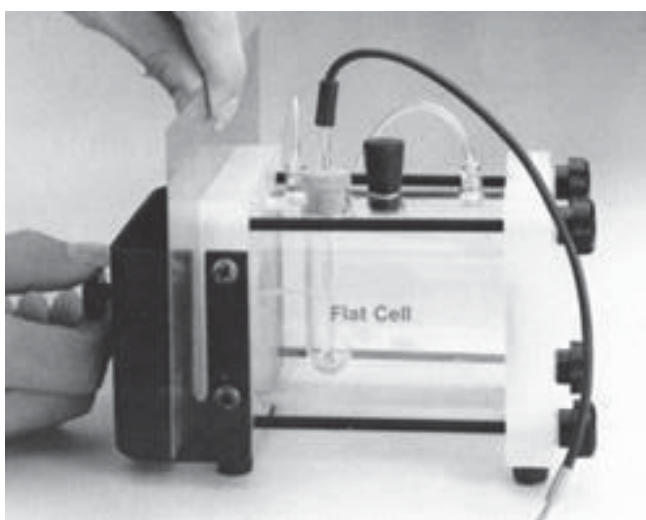
As medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP) e voltametria linear foram realizadas utilizando um potenciostato Gamry – reference 600 acoplado a um microcomputador para a aquisição dos dados.

Quanto à célula eletroquímica, foi utilizada a célula para eletrodo plano da marca EG&G Princeton Applied Research, modelo K0235. Esta célula tem capacidade de aproximadamente 250 mL. Como se pode ver na FIGURA 12, a célula consiste basicamente de um corpo cilíndrico de vidro PirexTM preso entre duas tampas de polipropileno. Em uma das tampas está inserido o eletrodo auxiliar de platina / ródio. No outro, é colocado o eletrodo de trabalho.

Como eletrodo de referência foi usado o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Este eletrodo foi inserido dentro de um tubo preenchido com a solução eletrolítica. Para minimizar a resistência da solução, um capilar de Luggin liga este tubo ao eletrodo de trabalho.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de Ti/Ru-Ir. Durante as medidas eletroquímicas, a área do eletrodo exposta à solução eletrolítica era de $1,0 \text{ cm}^2$. A solução eletrolítica utilizada foi a solução obtida pelo contato do catalisador com a água deionizada.

FIGURA 12 – CÉLULA PARA ELETRODO PLANO.



FONTE: KAEFER, 2004.

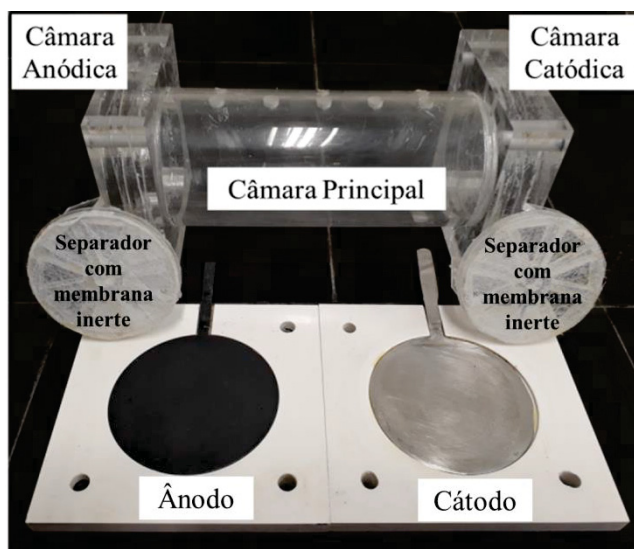
3.1.6 Célula eletrocinética

A eletrorremediação foi estudada em uma célula cilíndrica, de acordo com modelo proposto por Yeung et al. (1997) e já utilizado pelo GEA desde 2004 para tratamento de solos e catalisadores.

Como se pode verificar na FIGURA 13, o corpo da célula foi construído em acrílico transparente, o que permite a observação da amostra durante o experimento. A câmara principal, onde o catalisador é colocado (leito fixo), possui o formato cilíndrico com 7,0 cm de diâmetro interno e 20,0 cm de comprimento (712 cm^3). Na parte superior desta câmara encontram-se cinco orifícios para coleta de amostras do eletrólito. As câmaras anódica e catódica possuem 2,0 cm de comprimento por 7,5 cm de diâmetro interno ($88,4 \text{ cm}^3$). Para impedir a passagem do catalisador da câmara principal para as câmaras catódica e anódica,

uma membrana permeável e inerte foi utilizada. Na extremidade anódica é encaixada a base contendo o ânodo. Na outra extremidade é encaixada a base contendo o cátodo.

FIGURA 13 - VISTA DOS COMPONENTES DA CÉLULA ELETROKINÉTICA.



FONTE: A autora (2020).

A FIGURA 14 apresenta a célula eletrocinética preenchida com os catalisadores inteiros e com água deionizada, conforme procedimento utilizado nos experimentos da Fase I.

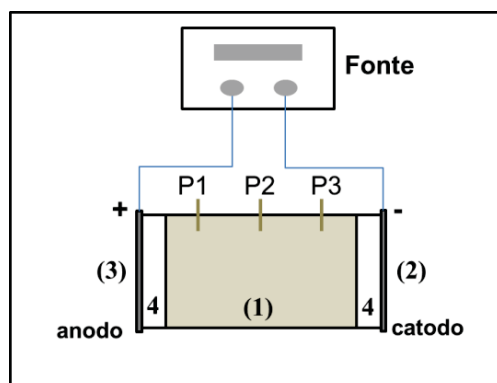
FIGURA 14 – CÉLULA ELETROKINÉTICA – EXPERIMENTOS DA FASE I.



FONTE: A autora (2020).

A FIGURA 15 apresenta, de forma esquemática, o aparato experimental utilizado na Fase I deste estudo. A unidade experimental era composta apenas pela célula eletrocinética e pela fonte.

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NA FASE I.

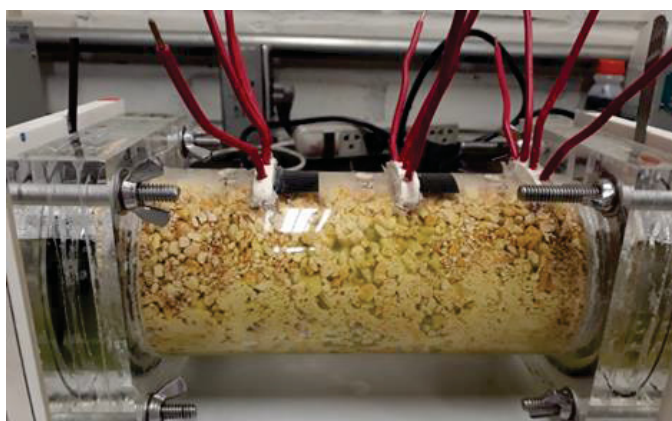


LEGENDA: (1) amostra de catalisador
 (2) eletrodo de aço inox AISI 304
 (3) eletrodo de Ti/Ru-Ir
 (4) câmaras eletrolíticas
 (P) pontos de amostragem 1, 2 e 3.

FONTE: A autora (2018).

A FIGURA 16 apresenta a célula eletrocinética preenchida com catalisador moído e água deionizada, de acordo com o procedimento experimental da Fase II. Conforme pode ser visualizado, foram inseridos os sensores para medição de resistência na região superior da câmara principal. Cada sensor foi construído com 4 fios de cobre (eletrodos), sendo a distância entre eles de 0,010 m.

FIGURA 16 – CÉLULA ELETROKINÉTICA – EXPERIMENTOS DA FASE II.

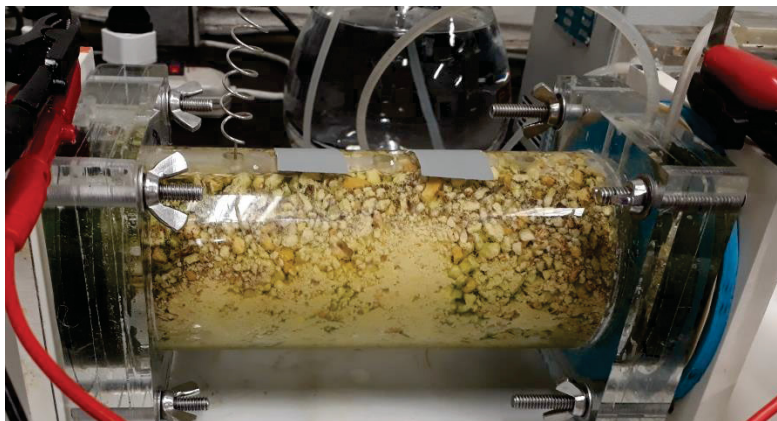


FONTE: A autora (2020).

A FIGURA 17 apresenta a célula eletrocinética utilizada nos experimentos da Fase III. Os sensores de resistência foram removidos da célula e o catalisador continuou sendo

utilizado moído. A membrana de troca catiônica foi colocada próximo ao cátodo (condição apresentada nesta foto) ou em substituição à membrana permeável que separa o catalisador da câmara catódica.

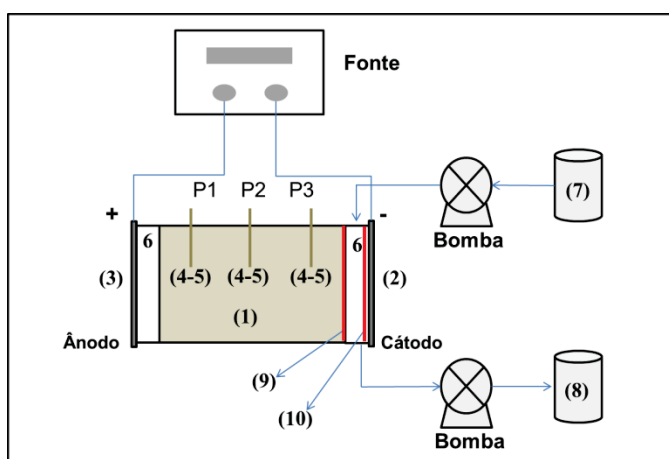
FIGURA 17 – CÉLULA ELETROQUÍMICA – EXPERIMENTOS DA FASE III.



FONTE: A autora (2020).

Para as Fases II e III do estudo, a unidade experimental foi alterada. Conforme pode ser visualizado na FIGURA 18, a unidade experimental passou a ser composta por célula eletrocinética, fonte, bombas peristálticas, reservatório que contém a solução ácida e por um reservatório para armazenar a solução retirada da câmara catódica.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NAS FASES II E III.

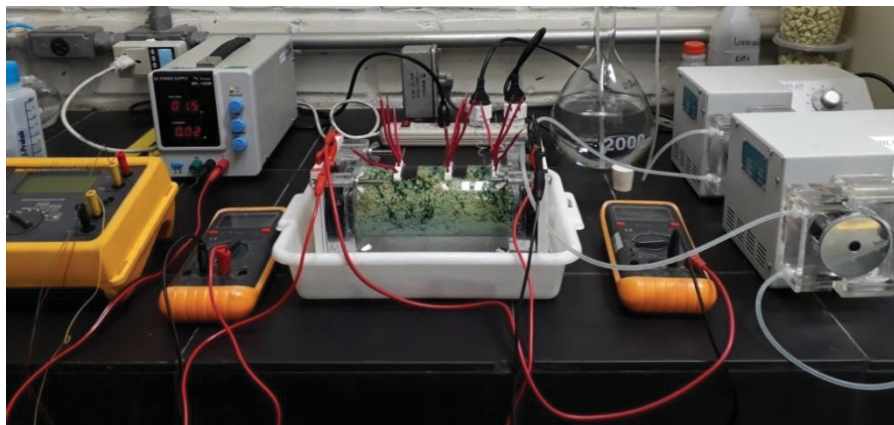


LEGENDA: (1) amostra de catalisador (6) câmaras eletrolíticas
 (2) eletrodo de aço inox AISI 304 (7) reservatório de ácido sulfúrico 0,015 mol L⁻¹
 (3) eletrodo de Ti/Ru-Ir (8) reservatório da solução catódica
 (4) eletrodos de platina (9-10) membrana de troca catiônica.
 (5) sensores de resistência (P) pontos de amostragem 1, 2 e 3.

FONTE: A autora (2021).

A FIGURA 19 apresenta uma foto da unidade experimental utilizada na Fase II.

FIGURA 19 – UNIDADE EXPERIMENTAL USADA NA REMOÇÃO DE VANÁDIO.



FONTE: A autora (2020).

Sendo assim, o sistema de eletrorremediação completo utilizado nesta pesquisa é composto pelos seguintes equipamentos:

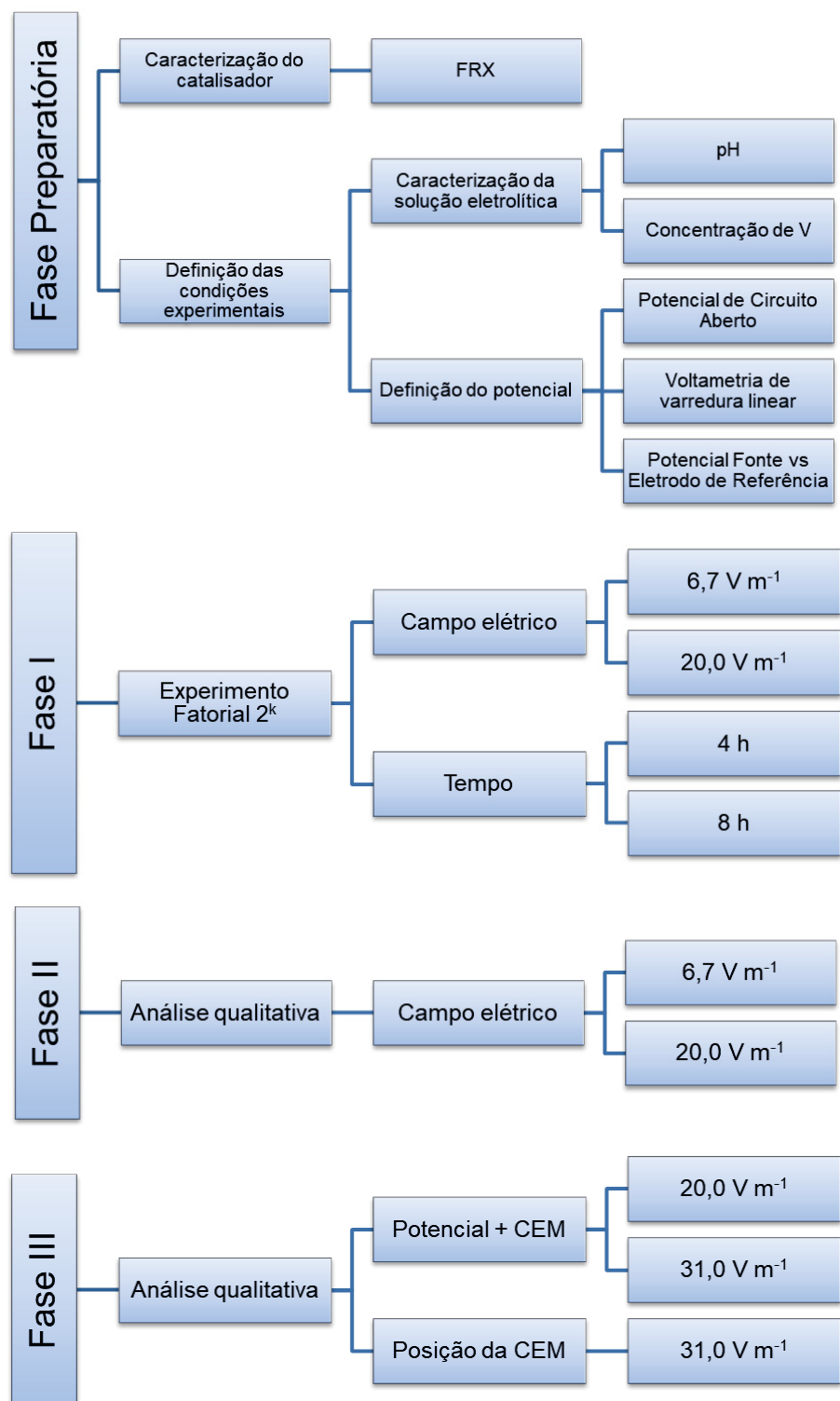
- célula eletrocinética;
- fonte digital da marca Minipa, modelo MPL-1305M, com capacidade de fornecer 32 V e 5 A, com ajuste de tensão e corrente;
- bombas peristálticas, modelo BP600, marca Milan, com vazão mínima de 0,6 mL min⁻¹ e máxima de 25 mL min⁻¹;
- pHmetro digital com eletrodo da marca Hanna, modelo HI1083;
- termômetro digital da marca Fluke®, modelo 1623-2.
- multímetros digitais da marca Minipa, modelo ET-2042.

3.2 METODOLOGIA

A FIGURA 20 apresenta um fluxograma esquemático das análises e experimentos realizados no desenvolvimento desta pesquisa.

Na Fase Preparatória, o catalisador foi caracterizado e as condições experimentais dos experimentos de remediação foram definidas. Nas Fases I, II e III foram realizados os experimentos de eletrorremediação, sendo que na Fase I foram avaliadas duas variáveis (planejamento fatorial 2^k) e nas fases II e III foram analisados experimentos com diferentes níveis de campo elétrico, sem e com membrana de troca catiônica (CEM).

FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS.



FONTE: A autora (2021).

3.2.1 Fase Preliminar

3.2.1.1 Caracterização do catalisador

A composição elementar semi-quantitativa do catalisador foi avaliada antes do procedimento de remediação eletrocinética pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Para tanto, o catalisador foi moído em um moinho de carbeto de tungstênio. Em seguida, pesou-se 7 g do catalisador moído (com erro máximo de $\pm 0,0001$ g) e adicionou-se 1,4 g de um aglomerante inerte (cera orgânica). Homogeneizou-se a mistura e prensou-se em uma prensa PFAFF com uma pressão de até 40 tf/cm^2 . A pastilha resultante foi levada ao espectrofotômetro para a realização da análise.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), na UFPR.

3.2.1.2 Definição das condições experimentais

3.2.1.2.1 Caracterização da solução eletrolítica

A solução eletrolítica é a solução obtida a partir da reação dos componentes do catalisador com água deionizada.

A água deionizada penetra pelos poros do catalisador e reage com o composto SO_3 originando ácido sulfúrico. Este ácido sofre ionização, originando íons H^+ , bem como HSO_4^- e SO_4^{2-} . O pentóxido de vanádio, composto ativo do catalisador, em meio ácido, reage produzindo o cátion VO_2^+ , conforme equação (6). Parte deste cátion pode complexar com os íons SO_4^{2-} e HSO_4^- presentes na solução gerando o ânion VO_2SO_4^- (equação 7) e o complexo VO_2HSO_4 (equação 8). Além disso, o catalisador também possui em sua composição o óxido de vanádio (IV) formado durante o processo de oxidação do dióxido de enxofre. Sendo um composto anfótero, este óxido dissolve em ácidos não oxidantes originando o cátion VO^{2+} . Este cátion pode complexar com os íons sulfato, originando os compostos VOSO_4 e $(\text{VO}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$.

Com o objetivo de verificar quanto tempo o sistema água deionizada e catalisador leva para atingir a estabilidade, tanto em termos de íons H^+ livres quanto de íons vanádio por unidade de volume da solução eletrolítica, foi feito um acompanhamento do pH e da concentração de vanádio em função do tempo.

Neste estudo, cerca de 30 g de catalisador inteiro foi colocado dentro de três béqueres. Em seguida, foi adicionada água deionizada nas proporções mássicas (catalisador:água) de 1:2, 1:3 e 1:4.

Na primeira hora, o pH foi medido a cada 15 min. Após este tempo, as medidas foram realizadas a cada hora até o período total de 6 h.

O processo de lixiviação do vanádio foi estudado apenas para a proporção mássica de 1:2 (catalisador:água), pois é a condição que mais se assemelha à condição da célula eletrocinética. Para tanto, 60 g de catalisador foi colocado dentro de um béquer e foi adicionado 120 g de água deionizada. Amostras foram retiradas após 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h e 8 h para medição da concentração de vanádio.

3.2.1.2.2 Parâmetros de ensaio para medidas de voltametria de varredura linear

Para determinar os potenciais a serem aplicados nos experimentos de remediação eletrocinética, foi realizado um estudo do comportamento eletroquímico da superfície do ânodo (Ti/Ru-Ir).

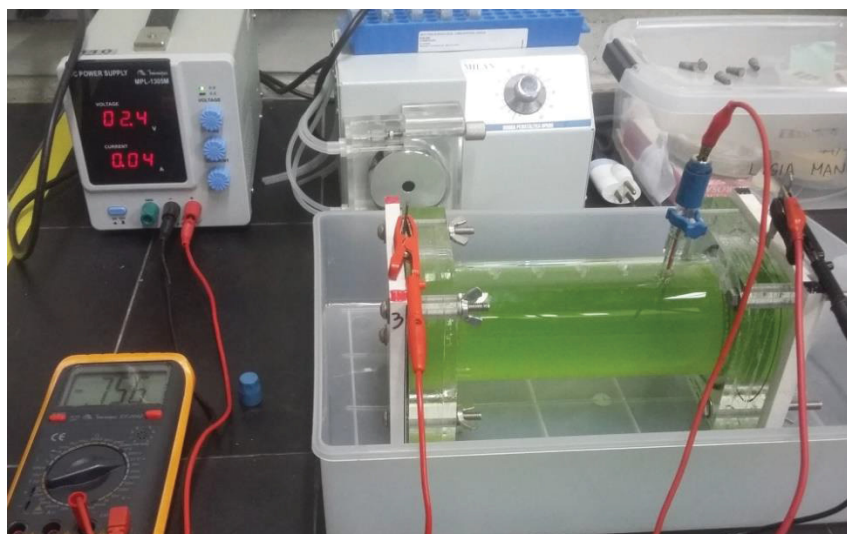
Para tanto, análises de potencial de circuito aberto e voltametria de varredura linear foram realizadas. O valor de potencial de circuito aberto foi utilizado como referência para a voltametria de varredura linear. Já, a voltametria linear foi usada para determinar o potencial da reação de oxidação de oxigênio (ROO) sobre o eletrodo de Ti/Ru-Ir.

Os seguintes parâmetros foram adotados:

- Potencial de circuito aberto (OCP): 60 min
- Faixa de variação do potencial em torno do potencial de circuito aberto: -20 mV a 1000 mV
- Velocidade de varredura: 1 mV s^{-1} .

Na sequência, para correlacionar os potenciais medidos no estudo eletroquímico ao potencial da fonte, foi realizado o procedimento apresentado na FIGURA 21. Conforme pode ser visto, a célula eletrocinética foi montada e preenchida apenas com a solução eletrolítica. O eletrodo de calomelano saturado foi conectado ao ânodo. Diferentes potenciais foram aplicados ao reator e os potenciais de reação foram medidos por um multímetro conectado em paralelo ao sistema.

FIGURA 21 – SISTEMA UTILIZADO PARA CORRELACIONAR OS POTENCIAIS MEDIDOS COM O ECS E O POTENCIAL APLICADO PELA FONTE.



FONTE: A autora (2018).

3.2.2 Fase I

3.2.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental permite melhorar a eficiência e economia no processo experimental. Além disso, o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões. Ao final, o que se deseja é um modelo matemático apropriado para descrever o fenômeno em estudo, utilizando o mínimo possível de experimentos (MONTGOMERY; CALADO, 2003).

Considerando-se que não existem estudos anteriores relacionados à remoção de vanádio de catalisador usado na produção de ácido sulfúrico pela técnica de eletrorremediação, julgou-se adequada a utilização do planejamento fatorial 2^k com pontos centrais. Este planejamento consiste na avaliação do efeito de k variáveis (fatores) em dois níveis distintos.

Dentre os métodos de planejamento disponíveis, o planejamento fatorial é um dos mais indicados quando se deseja investigar a influência de uma ou mais variáveis na resposta de um processo e ainda prever interação entre as variáveis independentes. Em geral, utiliza-se um planejamento com dois níveis, no máximo três, para que o número de experimentos não seja excessivo (MONTGOMERY; CALADO, 2003). E, apesar do número reduzido de ensaios, consegue-se selecionar as variáveis que influenciam um processo, sem prejuízo da qualidade da informação (BUTTON, 2005 *apud* CUNICO et al., 2008).

No caso de planejamento fatorial com dois níveis de cada variável assume-se que a relação de dependência da resposta para as variáveis é linear. Assim, a adição de pontos centrais ao planejamento 2^k permite testar se existe curvatura, sem que as estimativas usuais dos efeitos sejam afetadas. Nesse caso, assume-se que os k fatores sejam quantitativos. Geralmente, recomenda-se utilizar entre dois e cinco pontos centrais ao planejamento (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Neste trabalho, utilizaram-se um ponto central e duas corridas no ponto central. A réplica dos pontos centrais permite estimar os erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos pelos fatores nas respostas. Para a Fase I, definiu-se por avaliar a influência de duas variáveis na eficiência de remoção do íon vanádio do catalisador de ácido sulfúrico. Estas variáveis foram: o campo elétrico (C) e o tempo do processo de remediação (t).

A matriz de planejamento utilizada, descrita na TABELA 7, foi obtida com a utilização do software *Statistica 10*.

TABELA 7 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA.

Corrida experimental	Campo elétrico ($V\ m^{-1}$)	Tempo (h)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0

FONTE: A autora (2018).

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental que deve ser realizada para obtenção da matriz resposta. Os experimentos não foram realizados nesta sequência.

3.2.2.2 Procedimento experimental

O procedimento utilizado nos experimentos de remediação eletrocinética da Fase I está descrito a seguir:

- preencheu-se a câmara principal com o catalisador inteiro (cerca de 345 gramas);
- fechou-se a célula eletrocinética com as bases contendo os eletrodos;

- c) encheu-se a célula eletrocinética com água deionizada a partir das câmaras anódica e catódica, alternadamente;
- d) após decorrido o tempo de descanso, coletaram-se amostras de eletrólito das câmaras anódica e catódica e dos pontos P1, P2 e P3;
- e) colocaram-se os contatos elétricos da fonte de alimentação nos eletrodos, ligou-se a fonte e regulou-se a mesma de acordo com o potencial desejado;
- f) coletaram-se as amostras de eletrólito de hora em hora nas câmaras anódica e catódica e nos pontos P1, P2 e P3;
- g) leu-se a corrente a cada coleta de amostra.

3.2.3 Fase II

3.2.3.1 Procedimento experimental

Para esta fase, o procedimento experimental adotado nos experimentos de remediação eletrocinética foi:

- a) moeu-se o catalisador até granulometria de 7 mesh (2,8 mm);
- b) preparou-se a solução de ácido sulfúrico $0,015 \text{ mol L}^{-1}$;
- c) preencheu-se o reator com o catalisador moído (cerca de 470 gramas);
- d) fechou-se a célula eletrocinética com as bases contendo os eletrodos;
- e) encheu-se o reator com água deionizada a partir das câmaras anódica e catódica, alternadamente;
- f) após decorrido o tempo de descanso, coletaram-se amostras de eletrólito das câmaras anódica e catódica e dos pontos P1, P2 e P3;
- g) mediu-se a resistividade nos pontos P1, P2 e P3;
- h) colocaram-se os contatos elétricos da fonte de alimentação nos eletrodos, ligou-se a fonte e regulou-se a mesma de acordo com o potencial desejado;
- i) acionaram-se as bombas peristálticas, sendo a entrada da solução de ácido sulfúrico pela região superior da câmara catódica e a retirada da solução enriquecida de vanádio pela parte inferior da câmara catódica;
- j) coletaram-se as amostras de eletrólito de hora em hora na câmara anódica, nos pontos P1, P2 e P3 e no recipiente receptor de efluente. A cada coleta, mediu-se o volume total de efluente recolhido;

- k) leu-se a corrente e mediu-se a resistividade e o potencial nos pontos P1, P2 e P3 a cada coleta de amostra.

3.2.3.2 Resistividade da solução eletrolítica

Para determinação da resistividade da solução eletrolítica utilizou-se o método de Wenner. Este método consiste na colocação de quatro eletrodos em linha reta, com igual afastamento e profundidade de penetração na região em que se pretende medir a resistividade. Os eletrodos externos são utilizados para injetar a corrente e os eletrodos centrais servem para medir a diferença de potencial que, ao ser dividido pela corrente injetada, fornece o valor da resistência (R_{es}).

A partir dos valores de resistência (R_{es}) medidos com o terrômetro, a resistividade da solução eletrolítica foi calculada de acordo com a equação (24):

$$\rho = 2\pi l R_{es} \quad (24)$$

Onde:

ρ é o valor médio da resistividade ($\Omega \text{ m}$)

R_{es} é a resistência medida (Ω)

l é a distância entre os eletrodos (m)

3.2.4 Fase III

3.2.4.1 Procedimento experimental

Para esta fase, o procedimento experimental adotado nos experimentos de remediação eletrocinética foi:

- a) moeu-se o catalisador até granulometria de 7 mesh;
- b) preparou-se a solução de ácido sulfúrico $0,015 \text{ mol L}^{-1}$;
- c) preencheu-se o reator com o catalisador moído (cerca de 470 gramas);
- d) colocou-se a membrana de troca catiônica entre a câmara principal e a câmara catódica ou próximo ao cátodo, dependendo do experimento;
- e) fechou-se a célula eletrocinética com as bases contendo os eletrodos;
- f) encheu-se o reator com água deionizada lentamente a partir da câmara anódica;

- g) após decorrido o tempo de descanso, coletaram-se amostras de eletrólito das câmaras anódica e catódica e dos pontos P1, P2 e P3;
- h) colocaram-se os contatos elétricos da fonte de alimentação nos eletrodos, ligou-se a fonte e regulou-se a mesma de acordo com o potencial desejado;
- i) acionaram-se as bombas peristálticas, sendo a entrada da solução de ácido sulfúrico pela região superior da câmara catódica e a retirada da solução enriquecida de vanádio pela parte inferior da câmara catódica;
- j) coletaram-se as amostras de eletrólito de hora em hora na câmara anódica, nos pontos P1, P2 e P3 e no recipiente receptor de efluente. A cada coleta, mediu-se o volume total de efluente recolhido;
- k) leu-se a corrente e mediu-se o potencial nos pontos P1, P2 e P3 a cada coleta de amostra.

3.2.5 Caracterização das amostras de eletrólito

As amostras de eletrólito coletadas durante o processo de remediação e no efluente residual do processo foram caracterizadas quanto à concentração de íons hidrogênio e vanádio.

Para a determinação da concentração total de vanádio foi utilizada a análise voltamétrica de polarografia. Para tanto, foi utilizado o analisador voltamétrico 797 VA Computrace com sistema HDME (Hanging Mercury Drop Electrode) da Metrohm. Esta técnica é bastante sensível ao vanádio, mas não permite diferenciar a espécie de vanádio presente na solução.

Para a determinação da concentração de hidrogênio foi utilizado pHmetro digital com eletrodo da marca Hanna, modelo HI1083.

3.2.6 Consumo energético

Para avaliar o consumo energético das eletrorremediações, o potencial elétrico e a corrente foram monitorados constantemente. Logo, o consumo de energia (CE) em cada eletrorremediação é dado pela equação (25):

$$CE(t) = \Delta E \int_0^t i(t). dt \quad (25)$$

Onde:

CE é o consumo de energia do sistema (Wh)

ΔE é a diferença de potencial entre os eletrodos, ofertada pela fonte (V)

$i(t)$ é a corrente elétrica entre os eletrodos em função do tempo (A)

t é o tempo da eletrorremediação (h).

Já, o consumo energético do sistema por unidade de massa (CE_m) é dado pela equação (26):

$$CE_m = \frac{CE}{m} \quad (26)$$

onde:

CE_m é o consumo energético por unidade de massa ($kWh\ kg^{-1}$)

m é a massa de catalisador tratada em cada corrida experimental (g).

Então, o custo energético do processo poderá ser calculado multiplicando-se o consumo energético pelo custo da energia ofertada pela concessionária de energia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 FASE PRELIMINAR

4.1.1 Caracterização do catalisador

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 22, neste trabalho foi utilizada uma mistura de catalisadores em forma de anel e estrela. Os catalisadores apresentavam comprimento entre 1,0 e 2,0 cm e espessura média de parede de 0,4 cm. Alguns possuíam uma coloração laranja, enquanto outros eram verdes.

FIGURA 22 – FOTO DO CATALISADOR UTILIZADO.



FONTE: A autora (2018).

A TABELA 8 apresenta os resultados de FRX para três amostras diferentes de catalisador de ácido sulfúrico. As amostras 1 e 2 são de catalisador com coloração laranja e a amostra 3 de catalisador verde.

Conforme pode ser visualizado na TABELA 8, a fase suporte (SiO_2) representa pouco menos de 50% da composição do catalisador. Além disso, o metal alcalino utilizado como promotor é o potássio, sendo encontrados traços do elemento sódio (quantidades inferiores a 1%). O teor de matéria orgânica, medido pela perda ao fogo, foi de 23,6%. Com relação à quantidade de V_2O_5 , verificou-se uma variação expressiva entre as diferentes

amostras (4,0 a 6,7%). Porém, não se pode dizer que há diferenças em termos de composição química entre os catalisadores com coloração laranja e verde.

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CATALISADOR.

SUBSTÂNCIA	AMOSTRA 1 CAT-LAR	AMOSTRA 2 CAT-LAR	AMOSTRA 3 CAT-VERDE	MÉDIA
V ₂ O ₅ (%)	6,7	4,2	4,0	4,8
SO ₃ (%)	17,1	15,0	15,5	15,8
K ₂ O (%)	10,8	7,2	7,4	8,3
Fe ₂ O ₅ (%)	1,0	0,7	0,5	0,7
Al ₂ O ₃ (%)	0,8	1,3	1,1	1,0
Na ₂ O (%)	0,2	0,8	1,0	0,5
SiO ₂ (%)	37,9	48,0	46,3	43,8
P.F. (%)	24,45	22,33	23,95	23,6

P.F. = perda ao fogo (ensaio realizado a 1.000 °C por 2 h)

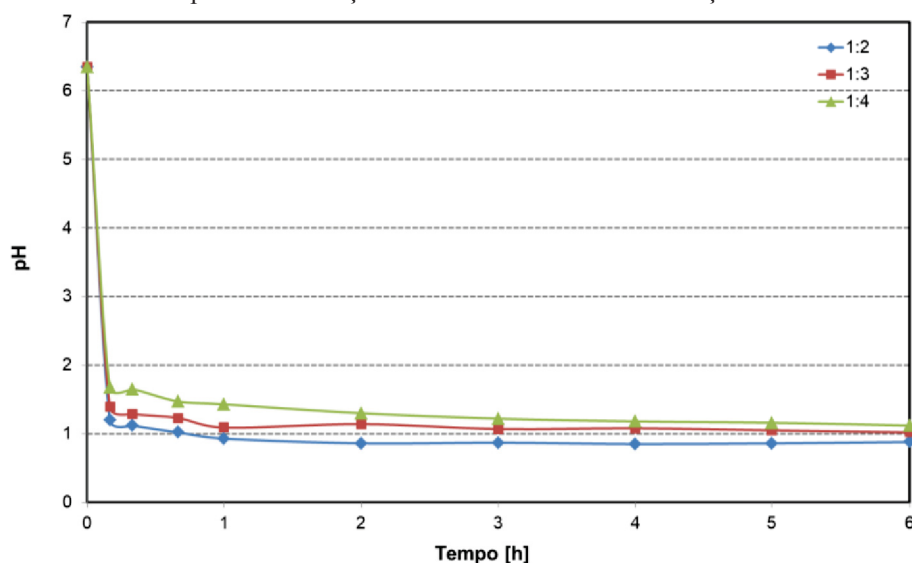
CAT-LAR = catalisador laranja

FONTE: A autora (2018).

4.1.2 Determinação do tempo de repouso e de eletrorremediação

A variação do pH da solução obtida pela reação do catalisador com a água pode ser visualizado no gráfico da FIGURA 23, de acordo com as proporções mássicas (catalisador:água) de 1:2, 1:3 e 1:4 utilizadas nos experimentos.

FIGURA 23 – pH DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO.

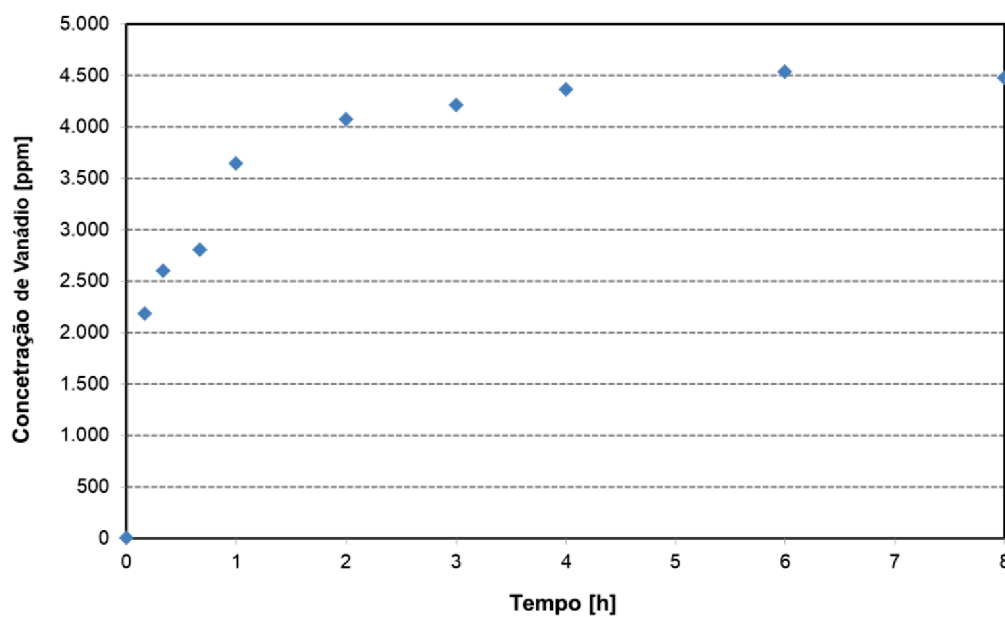


FONTE: A autora (2018).

Conforme pode ser visto, em todos os casos, ocorreu uma diminuição acentuada do pH da solução nos primeiros 10 min de contato do catalisador com a água. Esta redução é devido à reação entre a água e o SO_3 presente nos poros do catalisador originando uma solução de ácido sulfúrico. Com relação ao tempo de estabilização do pH, houve o aumento do mesmo à medida que a proporção de água em relação ao catalisador aumentou, o que era esperado uma vez que o sistema não foi agitado. Para a proporção de 1:2, que é a proporção do leito de catalisador da célula eletrocinética, verificou-se uma tendência à estabilidade do pH com 2 h. O pH final da solução também se mostrou dependente desta proporção, mas para as três situações, manteve-se ao redor de 1,0. Este valor corresponde à concentração de hidrogênio de uma solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

A FIGURA 24 apresenta a concentração de vanádio da solução eletrolítica, formada no béquer com a proporção mássica de 1:2 (catalisador:água), em função do tempo de lixiviação.

FIGURA 24 - CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO - EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL.



FONTE: A autora (2018).

Conforme pode ser visualizado no gráfico da FIGURA 24, houve um aumento considerável da concentração de vanádio da solução nas primeiras 2 h de experimento, passando de 0 para 4.000 ppm. Já nas 6 h seguintes, o incremento foi de apenas 500 ppm. O rápido aumento da concentração de vanádio em solução, bem como de sua estabilização,

indica uma cinética de lixiviação rápida associada a uma baixa solubilidade dos compostos de vanádio.

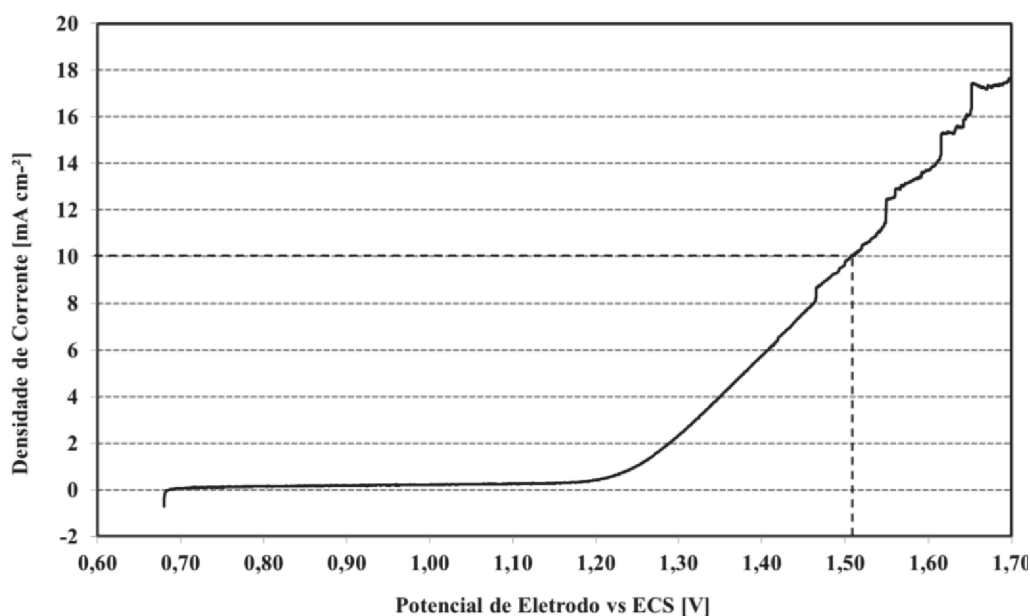
Assim, com base nos resultados apresentados nas FIGURA 23 e FIGURA 24, verificou-se que um tempo de 4 h seria suficiente para que o sistema estivesse em equilíbrio, condição necessária para o início do processo de remediação eletrocinética. Desta forma, foi definido um tempo de repouso de 4 h antes da aplicação do potencial elétrico. Definiu-se, também, por aplicar o potencial elétrico por igual período (4 h) e pelo dobro do tempo (8 h).

4.1.3 Determinação do potencial a ser aplicado nos experimentos de eletrorremediação

O potencial de circuito aberto do eletrodo de Ti/Ru-Ir na solução eletrolítica obtida a partir da dissolução do catalisador foi de + 0,70 V.

O voltamograma do eletrodo de Ti/Ru-Ir, no intervalo de potencial entre + 0,68 e + 1,70 V, pode ser visualizado na FIGURA 25.

FIGURA 25 – CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ELETRODO DE Ti/Ru-Ir NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA



FONTE: A autora (2018)

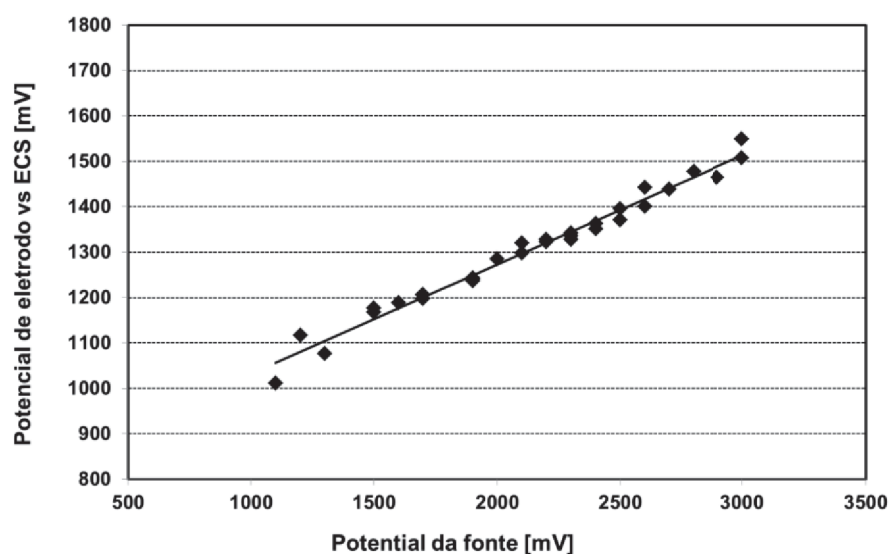
Conforme pode ser visto na FIGURA 25, entre + 0,70 e + 1,20 V vs ECS, a densidade de corrente apresentou valores muito baixos indicando que praticamente não há reações de oxirredução ocorrendo na superfície do ânodo. A partir de +1,20 V, o rápido

aumento da densidade de corrente indica a presença da reação de oxidação do oxigênio (ROO).

Potenciais de 1,15 e 1,85 V vs ECS foram escolhidos para avaliar o efeito do campo elétrico no perfil de remoção do vanádio dos catalisadores de pentóxido de vanádio. O potencial de 1,15 V vs ECS corresponde ao início da ROO, quando a corrente da reação paralela é muito pequena e que deve resultar em um processo de remediação mais eficiente. O potencial de 1,85 V vs ECS corresponde à região de maior ocorrência de ROO.

Os potenciais medidos pelo multímetro versus os potenciais aplicados pela fonte são apresentados na FIGURA 26.

FIGURA 26 – RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA E DA FONTE – Ânodo de Ti/Ru-Ir.



FONTE: A autora (2018)

A regressão linear dos pontos experimentais resulta na equação (27), com coeficiente de determinação (R^2) de 97,88%. Esta equação descreve o potencial medido pelo eletrodo de referência em função do potencial aplicado pela fonte.

$$\Delta E_{\text{ref}} = +790,63 + 0,2409 \cdot \Delta E \quad (27)$$

Onde:

ΔE_{Ref} = Diferença de potencial medida pelo multímetro (mV)

ΔE = Diferença de potencial aplicada pela fonte de potencial (mV)

Com a equação (27) foram calculados os valores de potencial a serem aplicados pela fonte nos experimentos de eletrorremediação. Estes valores foram 1,50 V e 4,50 V, correspondendo a campos elétricos de 6,7 e 20,0 V m⁻¹.

4.2 FASE I

4.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental foi realizado considerando-se os níveis das variáveis definidos nas seções 4.1.2 e 4.1.3, sendo:

- a) Campo elétrico: 6,7 e 20,0 V m⁻¹
- b) Tempo de remediação: 4 e 8 h

As variáveis precisam estar codificadas de acordo com a técnica do planejamento fatorial 2^k com pontos centrais. Assim, os valores referentes aos níveis -1, 0 e 1 estão codificados na TABELA 9.

A TABELA 9 apresenta as variáveis codificadas.

TABELA 9 – VARIÁVEIS CODIFICADAS.

Variável	-1	0	1
Campo elétrico (V m ⁻¹)	6,7	13,3	20,0
Tempo (h)	4	6	8

FONTE: A autora (2018).

E, a TABELA 10 apresenta a matriz de planejamento experimental, sendo o ponto central realizado em duplicada.

TABELA 10 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Corrida experimental	Tempo (h)	Campo Elétrico (V m^{-1})
1	4	6,7
2	8	6,7
3	4	20,0
4	8	20,0
5	6	13,3
6	6	13,3

FONTE: A autora (2018).

O tempo de repouso antes do início da aplicação do potencial elétrico foi de 4 h.

4.2.2 Experimentos de eletrorremediação

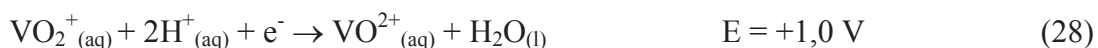
A FIGURA 27 apresenta a célula eletrocinética (a) preenchida com catalisador e (b) após 4 h em contato com a água deionizada.

FIGURA 27 – CÉLULA ELETROKINÉTICA: (A) COM CATALISADOR E (B) APÓS 4 h DE CONTATO COM O ELETRÓLITO.

FONTE: A autora (2018).

Conforme pode ser observado na câmara da esquerda da FIGURA 27b, a solução eletrolítica apresentou coloração amarelo-esverdeada, devido à presença dos íons VO_2^+ e VO^{2+} .

Em todos os experimentos verificou-se, após a aplicação do potencial elétrico, o aparecimento de uma solução de coloração azul próximo ao cátodo. Esta alteração da cor da solução indica a redução do íon VO_2^+ em VO^{2+} . A reação envolvida no cátodo pode ser representada pela equação (28):



Gradativamente, a proporção de solução azul dentro da câmara catódica aumenta. Isto sugere que a concentração dos íons VO^{2+} aumenta constantemente durante o processo à medida que íons VO_2^+ chegam ao cátodo e sofrem redução.

Na FIGURA 28 é possível perceber a existência de fragmentos do catalisador na parte inferior da câmara principal e um volume sem catalisador na porção superior onde se verifica uma faixa verde-azulada. Esta faixa indica a difusão dos íons VO^{2+} da câmara catódica para a câmara principal, devido ao acúmulo de vanádio na câmara catódica, que foi observado a partir de 3-4 h do início do processo de remediação com $13,3 \text{ V m}^{-1}$ e de 1-2 h com $20,0 \text{ V m}^{-1}$. Para o campo elétrico de $6,7 \text{ V m}^{-1}$, este comportamento não foi visualizado, pois o baixo potencial aplicado não provocou a redução do íon VO_2^+ .

FIGURA 28 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM $13,3 \text{ V m}^{-1}$ – TEMPO = 4 h.

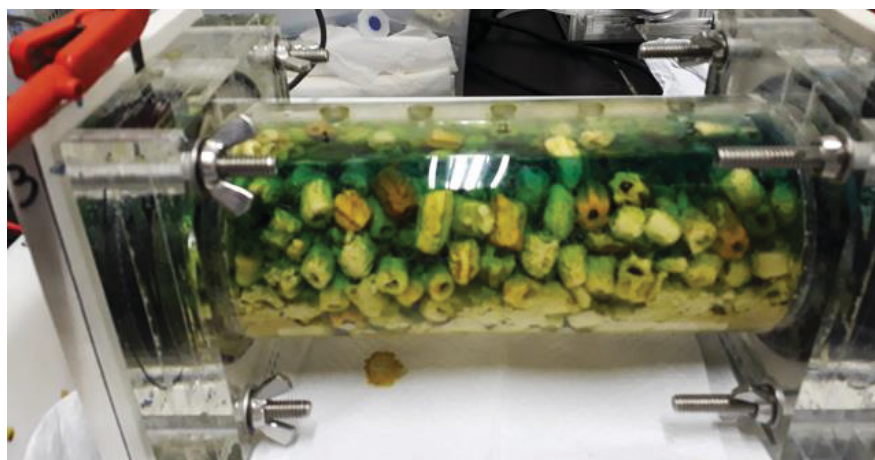


FONTE: A autora (2018).

O transporte difusivo dos íons VO^{2+} inicia pela parte superior do reator devido à maior facilidade do processo, consequência de haver apenas a fase líquida.

A FIGURA 29 mostra a célula eletrocinética ao final do processo de remediação com aplicação de $13,3 \text{ V m}^{-1}$. Verifica-se que o eletrólito possui uma tonalidade verde mais intensa dentro da câmara principal. A amostra de eletrólito da câmara anódica apresentou uma coloração amarelo-esverdeada e da câmara catódica, azul.

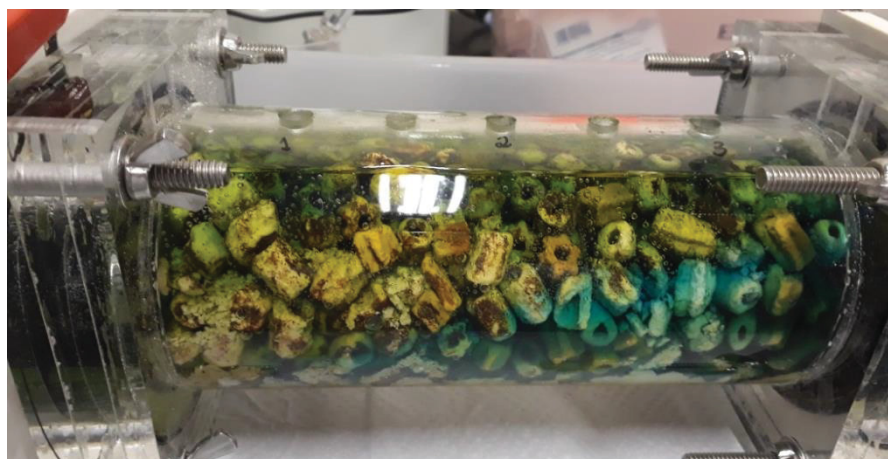
FIGURA 29 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM $13,3 \text{ V m}^{-1}$ – TEMPO = 8 h.



FONTE: A autora (2018).

A FIGURA 30 mostra a célula eletrocinética ao final das 8 h do processo de remediação com aplicação de $20,0 \text{ V m}^{-1}$. Neste caso, verificou-se a presença de solução azul dentro da câmara principal, indicando um processo de difusão mais acentuado.

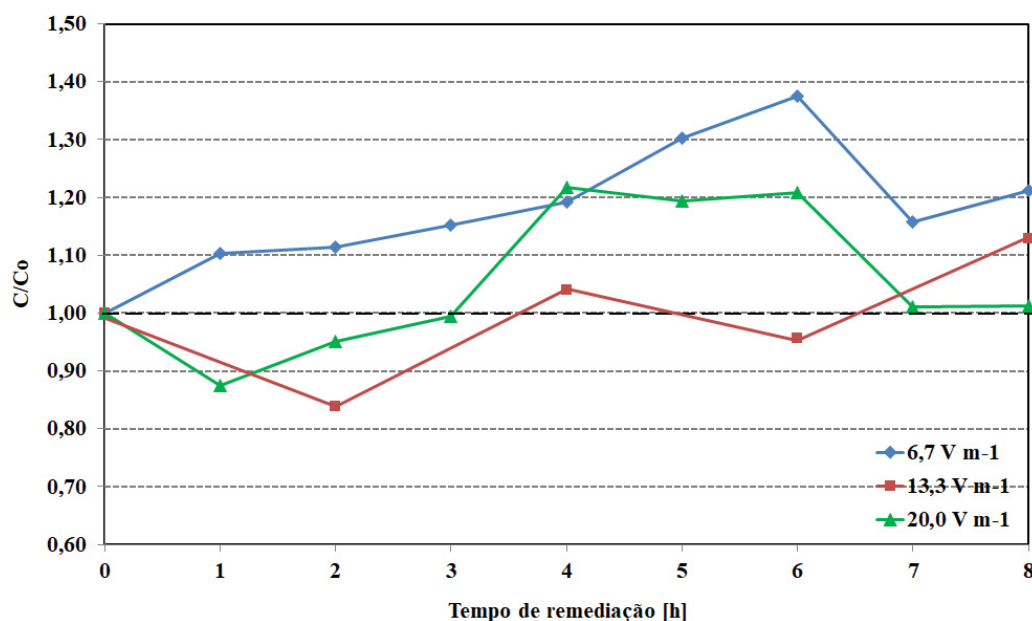
FIGURA 30 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA COM $20,0 \text{ V m}^{-1}$ – TEMPO = 8 h.



FONTE: A autora (2018).

A FIGURA 31 apresenta a variação da concentração normalizada de vanádio na câmara catódica em função do tempo de remediação para os três campos elétricos avaliados. A utilização da concentração normalizada fez-se necessário porque a concentração inicial de vanádio varia entre os experimentos devido à heterogeneidade do catalisador.

FIGURA 31 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO NA CÂMARA CATÓDICA.



FONTE: A autora (2018).

Conforme pode ser verificado, no experimento com menor campo elétrico, a concentração de vanádio na câmara catódica aumentou sucessivamente até 6 h de processo. Nos experimentos com maior campo elétrico (13,3 e 20,0 V m⁻¹), a concentração diminuiu em um primeiro momento. Esta diminuição da concentração de vanádio na câmara catódica pode ser explicada pela precipitação do vanádio em decorrência do aumento intenso de pH na superfície do eletrodo. Na sequência, com a diminuição da condutividade iônica da solução, a reação de geração de OH⁻ na superfície do eletrodo diminui e a concentração passa a aumentar à medida que os cátions de vanádio eletromigram em direção ao cátodo.

Para o experimento com campo elétrico de 13,3 V m⁻¹, a concentração de vanádio na câmara catódica apresentou muita variação, mas com uma tendência de aumento até o final do processo. E, para o experimento com campo elétrico aplicado de 20,0 V m⁻¹, a concentração aumentou até 4 h de processo, permaneceu constante por 2 h e, após 6 h, diminuiu. A redução da concentração de vanádio na câmara catódica dos experimentos com 6,7 e 20,0 V m⁻¹ indica um maior fluxo de íons vanádio da câmara catódica para a câmara principal do que no sentido

contrário. Uma das possíveis causas é o processo de difusão devido ao acúmulo de vanádio na câmara catódica. Outra causa é o aumento da estabilidade dos íons VO_2SO_4^- que migram em direção à câmara anódica, principalmente, em potenciais mais elevados, conforme pode ser visualizado no diagrama de equilíbrio apresentado na FIGURA 5. De acordo este diagrama, o pH de 1,0 limita as áreas de estabilidade das espécies positivas e negativas de vanádio em potenciais mais altos. A diminuição da concentração de vanádio também pode ser consequência da precipitação do vanádio na câmara catódica devido ao aumento do pH.

4.2.2.1 Eficiência de remoção do íon vanádio

A eficiência de remoção do íon vanádio do catalisador de ácido sulfúrico foi estimada pela concentração normalizada de vanádio na câmara catódica ($[\text{V}]/[\text{V}_0]$), cujos valores encontram-se na TABELA 11. Neste caso, valores acima de 1,0 indicam que os íons vanádio eletromigraram da câmara principal para a câmara catódica.

TABELA 11 – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÍONS VANÁDIO.

Corrida experimental	Campo elétrico (V m^{-1})	Tempo (h)	$[\text{V}]/[\text{V}_0]$
1	6,7	4	1,1918
2	6,7	8	1,2112
3	20,0	4	1,2174
4	20,0	8	1,0121
5	13,3	6	0,9272
6	13,3	6	0,9863

FONTE: A autora (2020).

Os melhores resultados relacionados à migração do vanádio da câmara principal para a câmara catódica foram obtidos nas corridas experimentais 2 e 3, com aumento percentual de 21% na concentração de vanádio na câmara catódica. Estes resultados indicam o mesmo resultado de migração para a condição de menor campo elétrico e maior tempo de processo e a condição de maior campo elétrico e menor tempo de processo.

Os piores resultados foram obtidos com a aplicação de $13,3 \text{ V m}^{-1}$ e 6 h de processo (experimentos 5 e 6).

4.2.2.2 Ajuste da eficiência de remoção como função das variáveis

Com os valores obtidos nos testes da Fase I, procedeu-se ao estudo estatístico em função das variáveis.

O ajuste de regressão usado para um planejamento fatorial com dois fatores e ponto central é dado pela equação (29), conforme segue:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 t + \beta_{11} C^2 + \beta_{22} t^2 + \beta_{12} Ct \quad (29)$$

Sendo,

Y – a relação da concentração de vanádio pela sua concentração inicial na câmara catódica;

C – campo elétrico;

t – tempo de remediação e

β – os coeficientes.

A TABELA 12 apresenta a análise ANOVA dos resultados experimentais da Fase I obtida com o software *Statistica 10*.

TABELA 12 – TABELA DA ANOVA PARA OS RESULTADOS DA FASE I.

Fator	Soma Quadrática	No. De Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	Valor-p
Curvatura	0,054069	1	0,054069	30,96028	0,113205
Campo elétrico (C)	0,007526	1	0,007526	4,30917	0,285794
Tempo (t)	0,008640	1	0,008640	4,94714	0,268984
Ct	0,012623	1	0,012623	7,22772	0,226704
Erro	0,001746	1	0,001746		
Total	0,084603	5			

FONTE: A autora (2020).

Pode-se observar que a curvatura não foi importante, o que implica dizer que não há evidências de que os termos quadráticos devam existir ($\beta_{11} + \beta_{22} = 0$).

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes da equação (29). Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes t de *Student* e níveis de significância foram obtidos pelo software estatístico *Statistica 10*.

As TABELA 13 e TABELA 14 apresentam os efeitos e os coeficientes de regressão da equação (29).

TABELA 13 – EFEITO DOS FATORES PARA OS RESULTADOS DA FASE I.

Variável relacionada	Valor estimado	Desvio padrão	t de <i>Student</i>	Valor-p
Curvatura	-0,402750	0,072382	-5,56420	0,113205
Intercepto	1,158125	0,020895	55,42592	0,011485
C	-0,086750	0,041790	-2,07585	0,285794
t	-0,092950	0,041790	-2,22422	0,268984
Ct	-0,112350	0,041790	-2,68844	0,226704

FONTE: A autora (2020).

TABELA 14 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA OS RESULTADOS DA FASE I.

Coeficiente	Variável relacionada	Valor estimado	Desvio padrão	t de <i>Student</i>	Valor-p
	Curvatura	-0,2014	0,0362	-5,5642	0,113
β_0	Intercepto	1,0463	0,1482	7,0604	0,089
β_1	C	0,0188	0,0099	1,8940	0,309
β_2	t	0,0331	0,0234	1,4147	0,392
β_{12}	Ct	-0,0042	0,0016	-2,6884	0,227

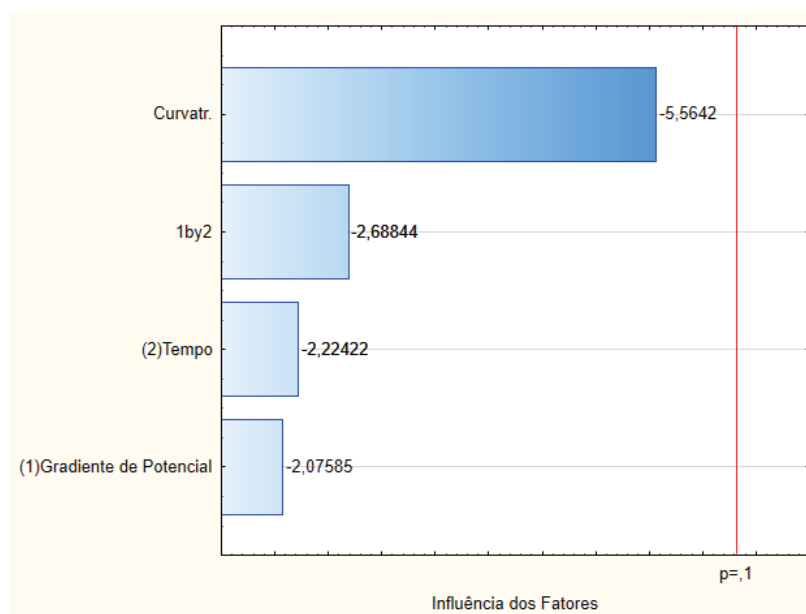
FONTE: A autora (2020).

Para os cálculos foi adotado um nível de significância de 10%. De acordo com a literatura, considera-se um bom nível de significância valores entre 0,1 e 10% (MONTGOMERY, 2009).

Pelos dados das TABELA 13 e TABELA 14 é possível verificar que os coeficientes de regressão tanto das variáveis codificadas quanto das originais apresentaram níveis de significância (valor-p) maiores que 10%. Isto significa que estes coeficientes não são estatisticamente significativos.

A FIGURA 32 apresenta o diagrama de pareto que apresenta de forma rápida e visual que os efeitos estudados não são estatisticamente importantes.

FIGURA 32 – GRÁFICO DE PARETO - FASE I.



FONTE: A autora (2020).

Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,10$) são estatisticamente significativos ao nível de 90% de confiança e devem ser considerados no modelo matemático.

Diante disso, o modelo matemático proposto é invalidado e um novo modelo precisaria ser proposto ou o procedimento experimental alterado.

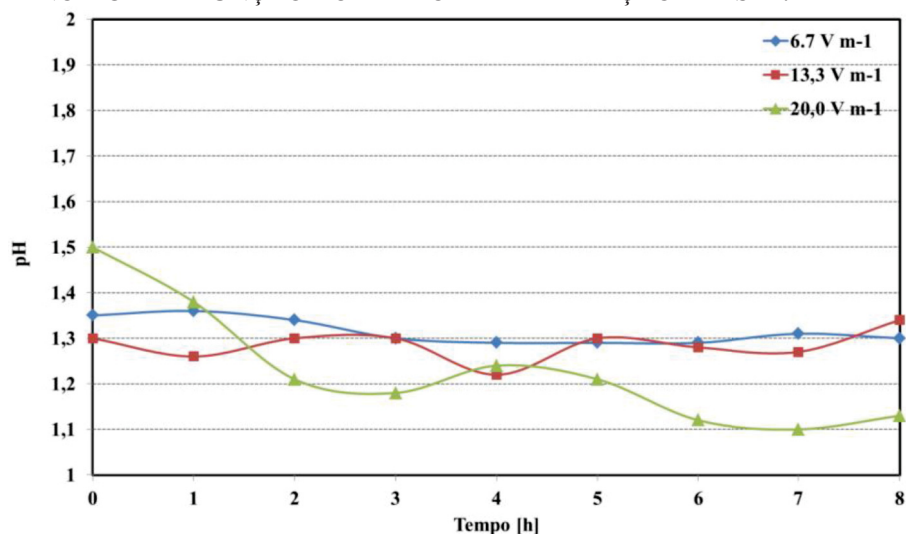
Este resultado comprova que o procedimento experimental utilizado não está adequado para a avaliação do efeito do campo elétrico na remoção de vanádio do catalisador de ácido sulfúrico.

4.2.2.3 Análise do pH do eletrólito em função do tempo

O valor do pH no tempo zero é um pH de equilíbrio originado da reação entre compostos do catalisador e água deionizada, após repouso de 4 h, antes do início do experimento. Sendo um pH de equilíbrio, apresenta valores diferentes ao longo da célula eletrocinética.

A FIGURA 33 apresenta um comparativo do comportamento do pH do eletrólito na câmara anódica para as três intensidades de campo elétrico avaliadas.

FIGURA 33 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO NA CÂMARA ANÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I.

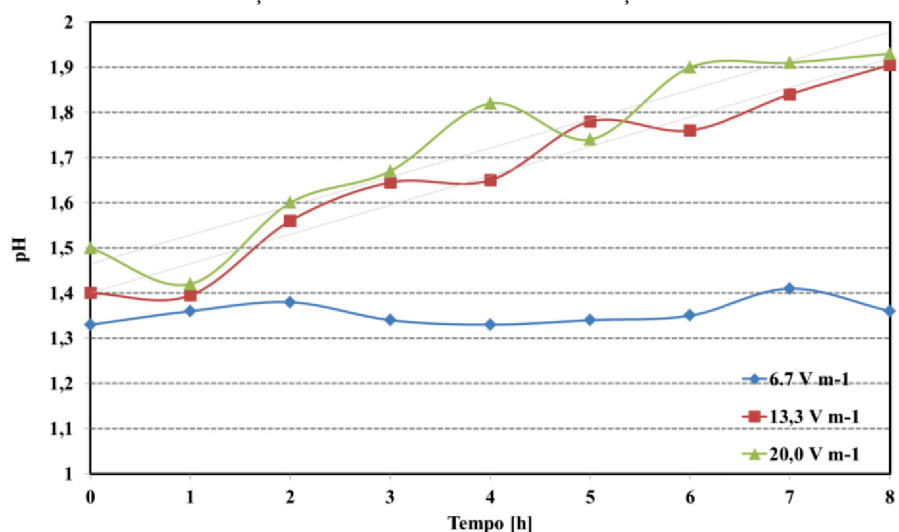


FONTE: A autora (2020).

Conforme FIGURA 33, o pH da câmara anódica manteve-se praticamente estável, com leve tendência de redução, no experimento com campo elétrico de 6,7 V m⁻¹. Por outro lado, o pH reduziu cerca de 25% no experimento com campo elétrico de 20,0 V m⁻¹. Este comportamento já era esperado, pois a redução do pH na câmara anódica é um indicativo da ocorrência de reação de oxidação de oxigênio. Porém, para o campo elétrico de 13,3 V m⁻¹, também era esperada uma redução de pH, o que não foi observado.

A FIGURA 34 apresenta um comparativo da variação do pH do eletrólito na câmara catódica para o três níveis de campo elétrico testados.

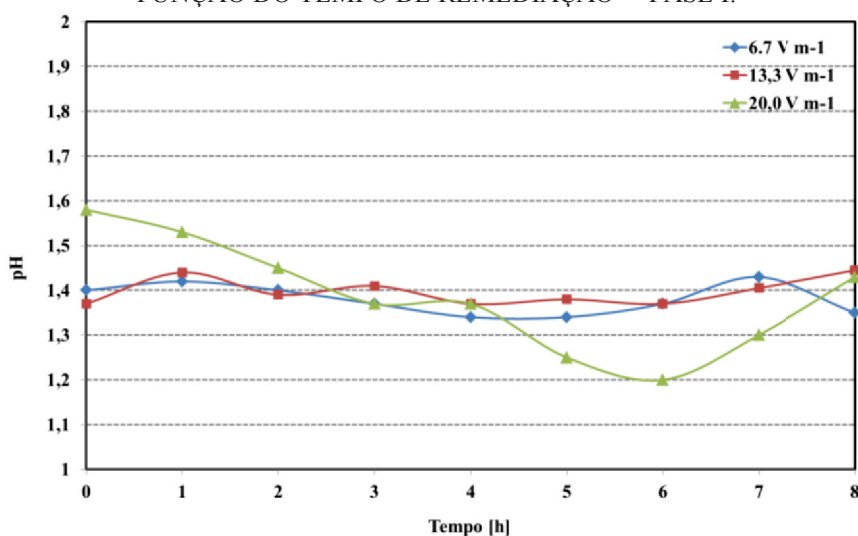
FIGURA 34 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO NA CÂMARA CATÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I.



FONTE: A autora (2020).

Conforme se pode visualizar na FIGURA 34, para o campo elétrico de $6,7 \text{ V m}^{-1}$, o pH da câmara catódica manteve-se praticamente constante, com leve tendência de aumento. Por outro lado, o pH aumentou consideravelmente nos experimentos com campo elétrico de $13,3$ e $20,0 \text{ V m}^{-1}$. Como o pH tem influência na solubilidade dos íons vanádio, o pH no ponto 3 também foi acompanhado e pode ser visto na FIGURA 35.

FIGURA 35 – COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DO pH DO ELETROLITO NO PONTO P3 EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO – FASE I.



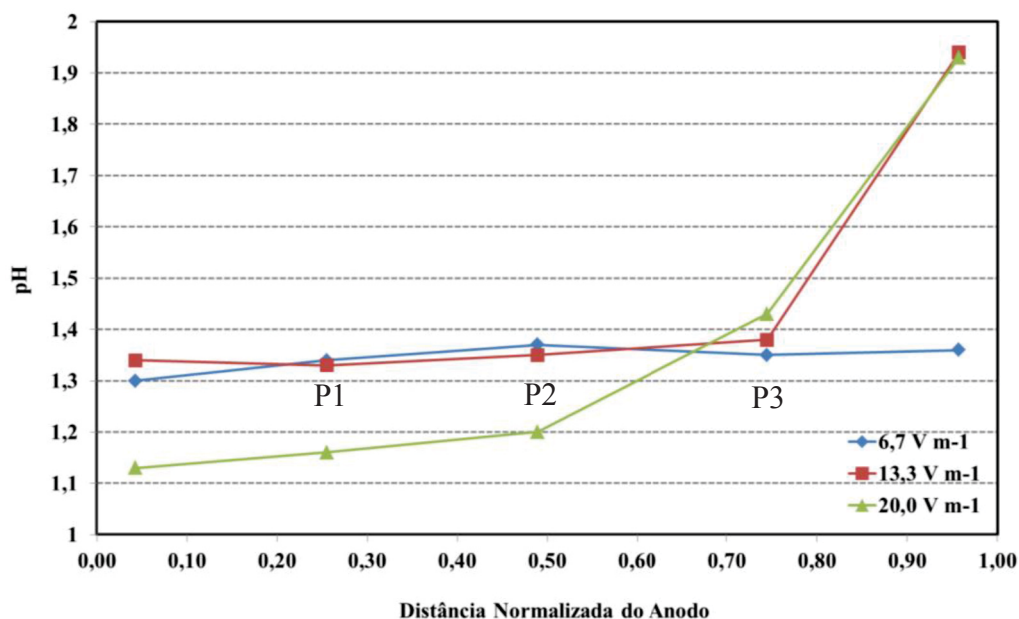
FONTE: A autora (2020).

De acordo com a FIGURA 35, para a condição de $20,0 \text{ V m}^{-1}$, o pH da região próxima à câmara catódica (ponto P3) diminuiu consideravelmente até 6 h de processo. A partir das 6 h, o pH aumentou até o final do processo. Para as demais condições, não se verificou alterações significativas no pH do ponto P3. Ou seja, não se verificou um deslocamento da frente ácida.

Diante destas observações, pode-se inferir que nos experimentos com campo elétrico de $6,7$ e $13,3 \text{ V m}^{-1}$ não houve reação significativa de eletrólise da água, mas, ocorreu a reação de redução do íon VO_2^+ . No experimento com campo elétrico de $20,0 \text{ V m}^{-1}$, o aumento do potencial provocou um aumento na geração de íons H^+ no ânodo, o que reduziu consideravelmente o pH na câmara anódica e, ainda, provocou o deslocamento da frente ácida que atingiu o ponto P3. Além disso, o aumento do pH na câmara catódica verificado neste experimento é um indicativo tanto da ocorrência da reação de redução de hidrogênio, quanto da reação de redução do VO_2^+ a VO^{2+} que ocorre na superfície do cátodo.

O gráfico da FIGURA 36 apresenta os perfis de pH ao longo do reator ao final das 8 h de eletrorremediação.

FIGURA 36 – VARIAÇÃO DO pH NA CÉLULA ELETROLÍTICA AO FINAL DOS EXPERIMENTOS DA FASE I.



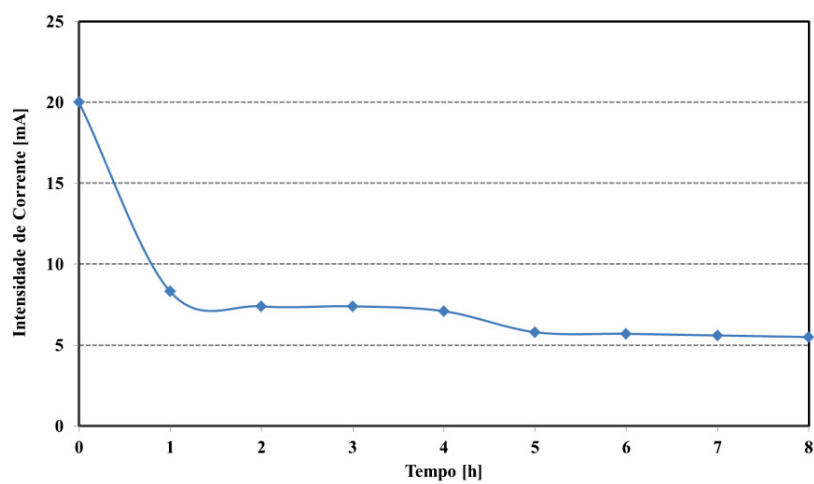
FONTE: A autora (2020).

Conforme pode ser observado, o valor do pH no ponto P3 aumentou ligeiramente nos experimentos com campo elétrico de 13,3 e 20,0 V m⁻¹, devido ao transporte de íons hidroxila do cátodo. Este transporte da frente básica para o interior da câmara principal poderia afetar a remoção do vanádio caso o pH ultrapassasse o valor de 2,0 devido à precipitação do V₂O₅. No entanto, em todos os experimentos, o pH dentro da célula eletrocinética variou entre 1,1 e 2,0. Nesta faixa de pH, as espécies de maior estabilidade são o VOSO₄ e o VO₂SO₄⁻, sendo a última presente em condições de maior potencial elétrico.

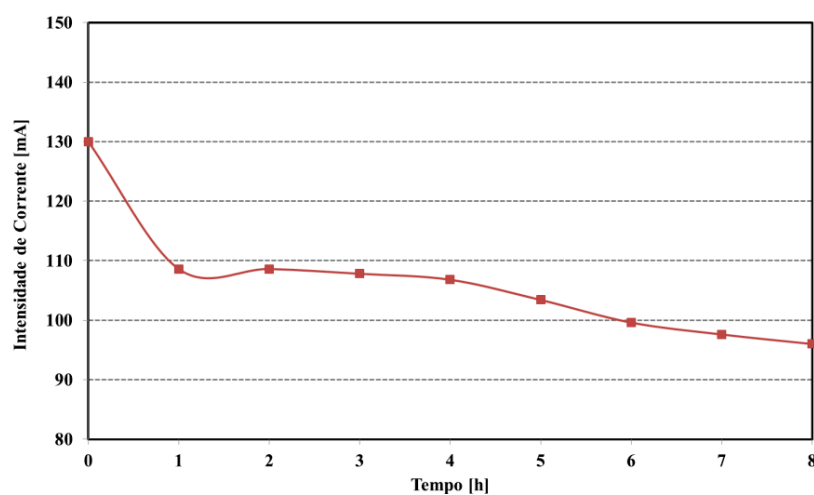
4.2.2.4 Intensidade de corrente

A corrente elétrica é consequência da diferença de potencial aplicada através dos eletrodos. Em experimentos conduzidos pelo método potenciostático, a corrente elétrica medida está diretamente relacionada ao fenômeno de transporte de carga nas superfícies dos eletrodos. Assim, quanto maior a concentração iônica das espécies reativas, maior é a corrente elétrica. A intensidade da corrente elétrica foi monitorada em todos os experimentos e o comportamento é apresentado na FIGURA 37.

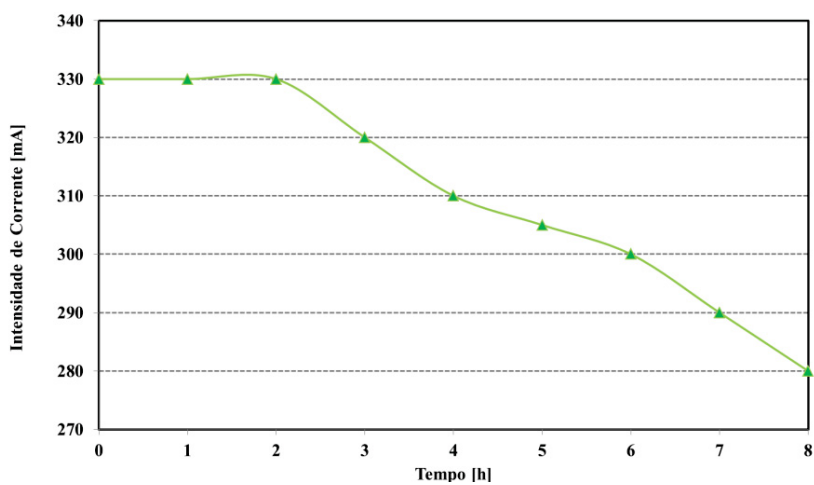
FIGURA 37 – VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉTRICA (a) $6,7 \text{ V m}^{-1}$, (b) $13,3 \text{ V m}^{-1}$ e $20,0 \text{ V m}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

FONTE: A autora (2020).

Conforme se pode verificar nos gráficos da FIGURA 37, quanto maior o potencial elétrico aplicado, maior foi a corrente elétrica medida. Conforme já discutido anteriormente, quanto maior o potencial aplicado, maior é a indução de reações de eletrólise. Assim, a maior concentração iônica (devido ao aumento dos produtos de eletrólise) leva ao maior transporte de cargas e, conseqüentemente, à maior corrente elétrica.

No experimento com campo elétrico de $6,7 \text{ V m}^{-1}$ (FIGURA 37a), a intensidade de corrente diminuiu quase 60% na primeira hora de processo. Após, a corrente continuou diminuindo continuamente até que com 5 h manteve-se praticamente constante até o final do experimento. A redução total da corrente foi de 72,5%.

O comportamento da intensidade de corrente do experimento com campo elétrico de $13,3 \text{ V m}^{-1}$ (FIGURA 37b) foi bastante similar. Na primeira hora houve uma redução mais acentuada, cerca de 20% e, depois, a corrente continuou diminuindo até o final do processo. A redução total verificada foi de 26,2%.

Já para o experimento com campo elétrico de $20,0 \text{ V m}^{-1}$ (FIGURA 37c), a intensidade de corrente manteve-se constante nas duas primeiras horas de processo e, na sequência, diminuiu até o final do experimento. A redução total da intensidade de corrente foi de 15,2%.

A redução na intensidade da corrente verificada nas primeiras horas do processo de eletrorremediação pode ser explicada pela formação e crescimento de uma camada de óxido sobre o ânodo. Quando a camada de óxido aproxima-se da espessura máxima, a corrente estabiliza. Além disso, a solução está estagnada dentro das células eletrolíticas o que tende a dificultar a movimentação das espécies. Assim, o pH na superfície dos eletrodos pode estar apresentando grande variação, bem como pode estar havendo um acúmulo de espécies já reagidas, o que dificulta a cinética das reações na interface. Isto se traduz num aumento de sobrepotencial de reação com conseqüente redução da corrente elétrica.

4.3 FASE II

Após análise dos resultados obtidos nos experimentos da Fase I, decidiu-se pela alteração do procedimento experimental.

Conforme comentado, alguns catalisadores fragmentam quando em meio aquoso. Por este motivo, com o passar do tempo, o volume do leito de catalisador vai diminuindo, deixando um espaço apenas com solução eletrolítica na porção superior da câmara principal.

Desta forma, com o objetivo de minimizar a redução de volume do leito durante o experimento, o catalisador passou a ser utilizado moído.

Também foi verificado que o volume da câmara catódica mostrou-se insuficiente para conter a grande quantidade de íons vanádio que eletromigraram da câmara principal. Assim, para reduzir a difusão dos íons vanádio da câmara catódica para a principal, decidiu-se retirar o católito pela região inferior da câmara e entrar com uma solução livre de vanádio pela região superior na mesma vazão (150 mL h^{-1}). Com esta configuração esperava-se minimizar a influência da solução livre de vanádio nas amostras de eletrólito utilizadas para determinar a concentração de vanádio, que são retiradas a 1,0 cm da parte inferior da célula eletrocinética.

A solução isenta de vanádio precisava ter um pH inferior a 2,0 para evitar a precipitação de V_2O_5 na câmara catódica. Como o pH de equilíbrio da câmara catódica variou entre 1,3 e 1,5 nos experimentos realizados na Fase I, decidiu-se utilizar uma solução de ácido sulfúrico com pH de 1,50 ($0,015 \text{ mol L}^{-1}$).

Com relação ao planejamento experimental, julgou-se que o seu uso não seria adequado para a condução desta pesquisa, pois não se desejava determinar quais variáveis exercem maior influência no desempenho do processo, tampouco realizar o aperfeiçoamento do processo. Assim, a análise qualitativa seria mais indicada uma vez que o objetivo é levantar as possíveis causas dos eventos observados. Em outras palavras, o objetivo deste estudo é entender os fenômenos envolvidos no processo de eletrorremediação.

Assim, na Fase II foram realizados e analisados experimentos com os campos elétricos de 6,7 e $20,0 \text{ V m}^{-1}$. O tempo de descanso foi aumentado para 6 h para assegurar que o sistema estivesse em equilíbrio e o tempo do processo de remediação passou para 6 h, totalizando 12 h para cada corrida experimental.

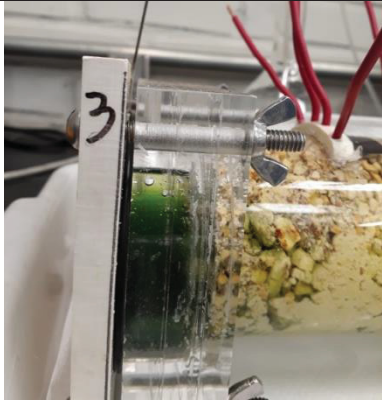
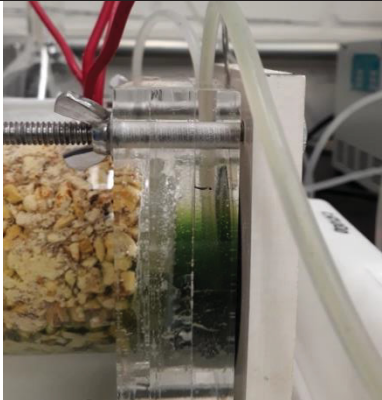
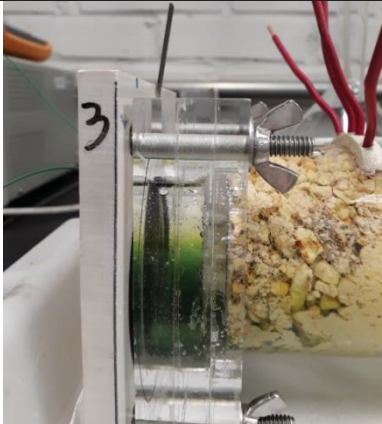
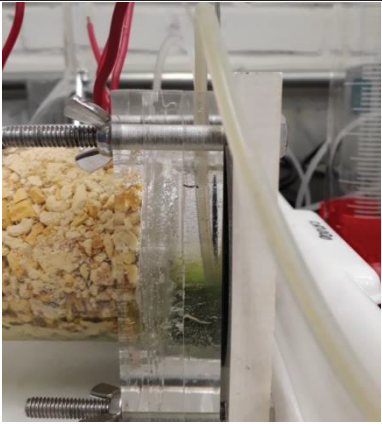
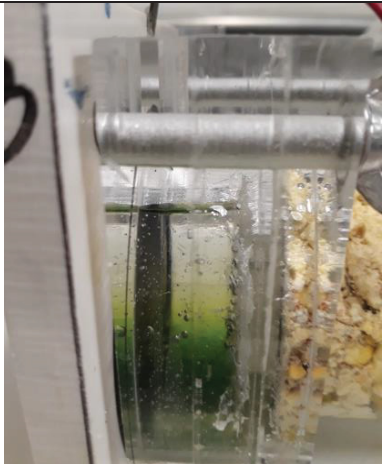

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos experimentos sem campo elétrico (Branco 1) e com a aplicação de 6,7 (EXP 1) e $20,0 \text{ V m}^{-1}$ (EXP 2).

4.3.1 Experimento sem campo elétrico

Com o objetivo de avaliar a influência dos fluxos difusivo e hidráulico, foi realizado um ensaio denominado Branco 1. Este ensaio foi executado nas mesmas condições dos experimentos de eletrorremediação da Fase II, porém sem a aplicação de potencial elétrico.

A sequência de fotos apresentada na TABELA 15 mostra o perfil vertical de cor e, muito provavelmente, de concentração de vanádio, nas câmaras anódica e catódica.

TABELA 15 – FOTOS DAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA DO EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL.

Tempo	Câmara Anódica	Câmara Catódica
1 h		
3 h		
6h		

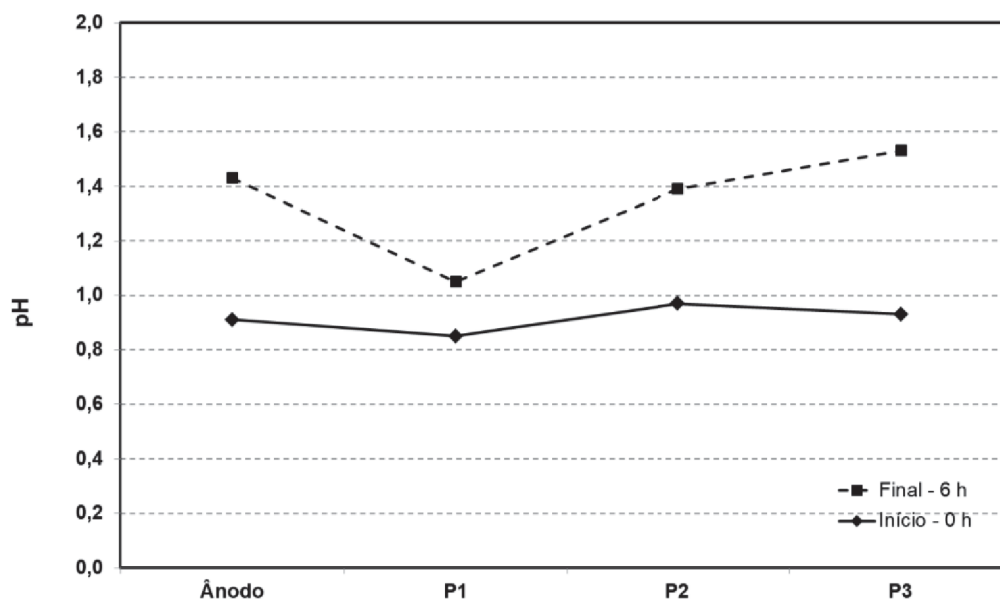
FONTE: A autora (2020).

As fotos da TABELA 15 indicam que não houve uma boa homogeneização da solução de ácido sulfúrico com o católito dentro da câmara catódica. Além disso, a variação de cor no sentido vertical dentro da câmara anódica sugere a existência de um fluxo de eletrólito da câmara catódica para a anódica pela porção superior da célula eletrocinética quando da utilização da recirculação, devido à existência de um caminho preferencial.

O gráfico da FIGURA 38 mostra o perfil de pH ao longo da câmara eletrocinética, antes e no final do experimento. O valor do pH no tempo zero corresponde à concentração de íons H^+ livres resultante do equilíbrio entre catalisador e água deionizada, após repouso de 6 horas, antes do início da circulação de eletrólito na câmara catódica.

Na Fase I, o pH de equilíbrio variou entre 1,30 e 1,50. Na Fase II, a utilização do catalisador moído permitiu que uma maior massa de catalisador fosse colocada dentro da célula eletrocinética. Associado a isto, o aumento da área de contato entre o catalisador e a água deionizada fez com que o pH de equilíbrio diminuísse para menos de 1,00.

FIGURA 38 – PERFIL DE pH – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – BRANCO 1 – FASE II.

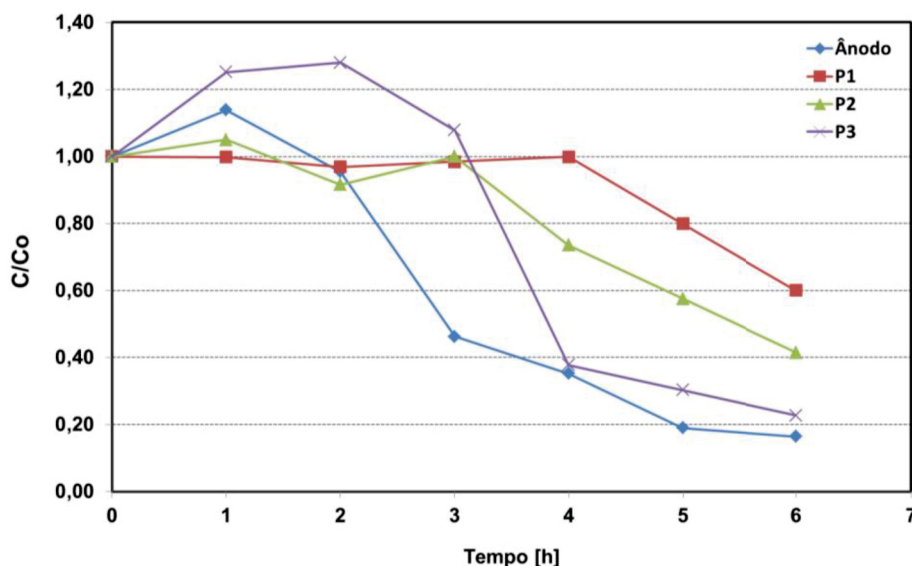


FONTE: A autora (2020).

Como se pode verificar na FIGURA 38, houve um aumento do pH em todos os pontos da célula eletrolítica devido ao fluxo da solução de ácido sulfúrico com o pH ao redor de 1,50 utilizada na recirculação da câmara catódica. O pH do ponto P1 foi o que menos aumentou no período de 6 h.

A FIGURA 39 apresenta a variação da concentração de vanádio na câmara anódica e nos pontos P1, P2 e P3 da câmara principal durante as 6 h de experimento.

FIGURA 39 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – FASE II.



FONTE: A autora (2020).

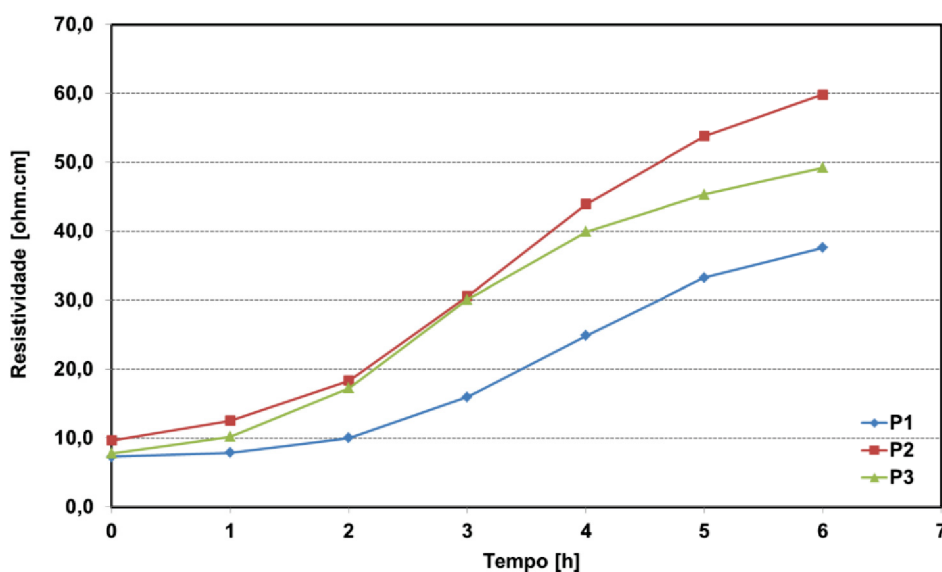
Na câmara anódica, a concentração de vanádio aumentou na primeira hora, vindo a reduzir, consideravelmente, na sequência. Já, no ponto P1, a concentração manteve-se praticamente estável durante as quatro primeiras horas, reduzindo a seguir. Na região central (ponto P2), a concentração variou em torno da inicial nas três primeiras horas e, em seguida, diminuiu. Porém, na região próxima à câmara catódica (ponto P3), houve um acúmulo de vanádio nas duas primeiras horas e, após este período, diminuiu até o final do experimento. Assim, concluímos que além do fluxo de eletrólito da câmara catódica para a anódica pela região superior da célula eletrocinética, também existe um fluxo de católito da câmara catódica para a câmara principal pela região central da célula. Com isto, em um primeiro momento, parte do vanádio da câmara catódica acaba sendo forçado para a câmara principal, o que ocasionou o aumento da concentração de vanádio nos pontos P2 e P3, mas não atingiu o ponto P1.

Foi observado que, inicialmente, a solução retirada da câmara catódica apresentava-se verde devido à presença do íon VO^{2+} (azul) e do íon VO_2^+ (amarelo pálido). No entanto, após 3 h de processo, a solução passou a sair amarela. Como não há aplicação de potencial elétrico, não existem processos de oxidação-redução. Assim, o único fator que poderia alterar

a especiação do vanádio é a concentração de hidrogênio, conforme pode ser verificado na FIGURA 5.

Os valores de resistividade nos pontos P1, P2 e P3 em função do tempo encontram-se na FIGURA 40.

FIGURA 40 – RESISTIVIDADE DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO – FASE II



FONTE: A autora (2020)

Conforme pode ser visualizado, a resistividade aumentou significativamente em toda a câmara principal. O maior aumento ocorreu no ponto P2 (6,35 vezes). Por outro lado, o menor aumento foi verificado no ponto P1 (5,15 vezes), sendo este o ponto onde ocorreu a menor redução da concentração de vanádio.

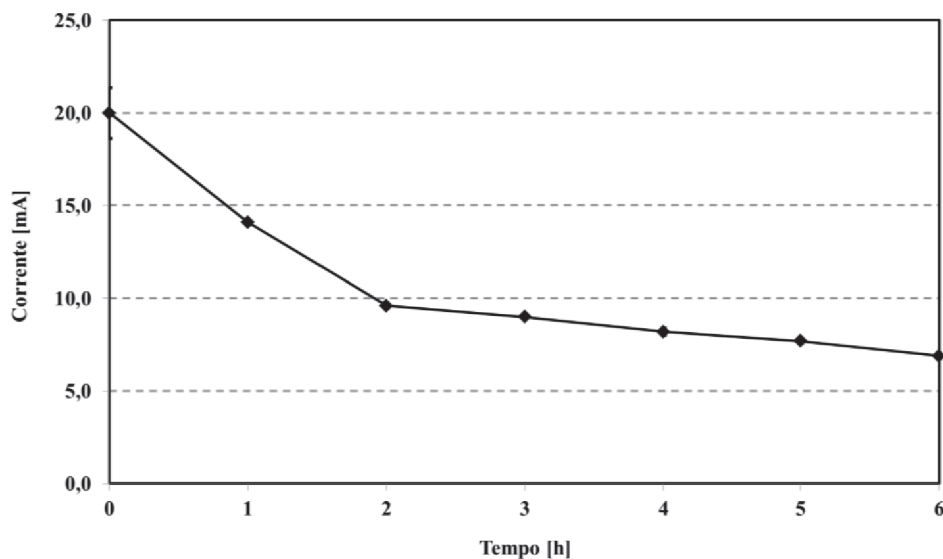
O aumento da resistividade está relacionado com a diminuição da força iônica da solução devido à diminuição da concentração iônica. Quanto maior o aumento da resistividade, maior a remoção de íons da solução eletrolítica.

4.3.2 Experimentos de eletrorremediação

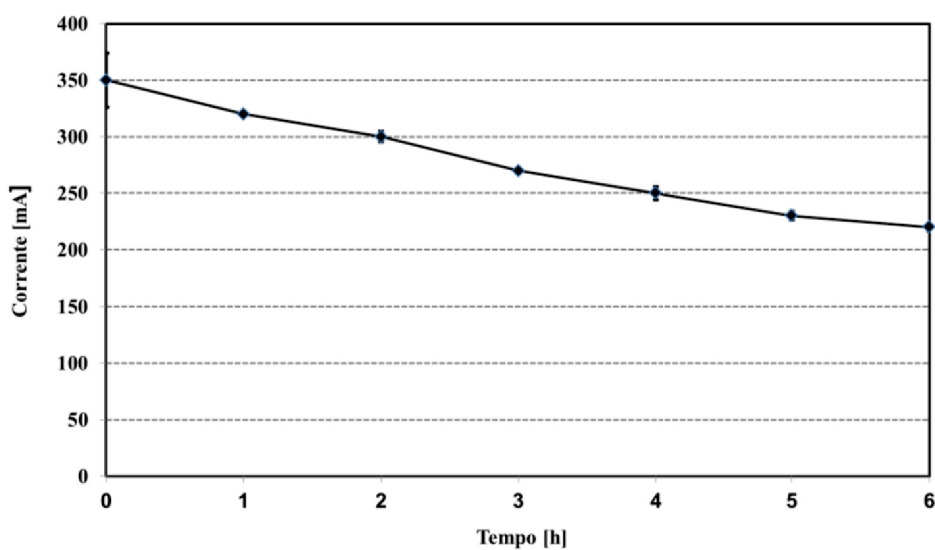
4.3.2.1 Intensidade da corrente elétrica

Os valores da corrente elétrica medida durante os experimentos de eletrorremediação são apresentados na FIGURA 41.

FIGURA 41 – PERFIL DA INTENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA PARA OS EXPERIMENTOS ELETROKINÉTICOS DA FASE II: (a) $6,7 \text{ V m}^{-1}$ e (b) $20,0 \text{ V m}^{-1}$.



(a)



(b)

FONTE: A autora (2020).

Assim como visto nos experimentos da Fase I, no experimento em que foi aplicado o maior potencial elétrico (FIGURA 41b), a corrente elétrica medida foi consideravelmente maior. Este comportamento era esperado devido à maior ocorrência das reações paralelas de eletrólise. E, quanto maior a concentração de espécies reativas, maior será o valor da corrente elétrica.

Em ambos os experimentos, a intensidade da corrente elétrica diminuiu durante todo o processo de eletrorremediação. No EXP 1 (FIGURA 41a), a redução total da corrente

elétrica foi de 77%, sendo que 65% da redução total ocorreu nas duas primeiras horas de processo. O comportamento foi semelhante ao observado no experimento sem recirculação, mas com uma maior redução total, 77% contra 72,5%. Como explicado anteriormente, a redução da intensidade de corrente que ocorre no início do processo pode estar relacionada ao processo de formação e crescimento da camada de óxido sobre o ânodo de titânio.

No EXP 2 (FIGURA 41b), a redução da intensidade de corrente foi de 37%, bastante superior aos 15,2% da Fase I. Neste caso, devido ao maior potencial aplicado, a camada de óxido pode estar em processo de formação e crescimento durante todo o experimento. Por isso, a corrente diminuiu constantemente.

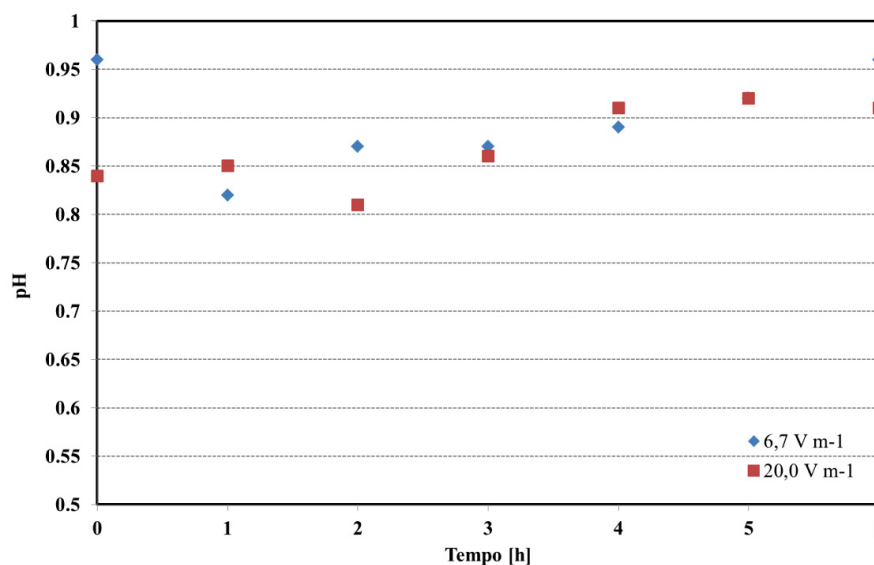
Nestes experimentos, o eletrólito das câmaras anódica e catódica não estão estagnados devido à recirculação utilizada na câmara catódica, logo não se espera uma alteração na cinética das reações na interface. Desta forma, o que explica a maior redução da corrente elétrica é a maior remoção dos íons de vanádio da solução eletrolítica da câmara principal, o que aumenta a resistência iônica da solução. A recirculação promoveu uma maior remoção de íons da solução eletrolítica da câmara principal, tanto pelo efeito de diluição quanto ao impedir o retorno dos íons de vanádio para a câmara principal. A gradual redução da corrente ao longo do tempo indica um processo de remoção de íons constante.

4.6.2.2 pH e potencial elétrico

O perfil de pH foi analisado junto com ao perfil de potencial elétrico porque a especiação do vanádio em solução depende destas duas variáveis, conforme pode ser visto no diagrama de potencial-pH para o sistema V-S-H₂O (FIGURA 5).

A FIGURA 42 apresenta a variação do pH da câmara anódica em função do tempo do processo de eletrorremediação.

FIGURA 42 – PERFIL DO pH DA CÂMARA ANÓDICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II – $6,7 \text{ V m}^{-1}$ e $20,0 \text{ V m}^{-1}$.

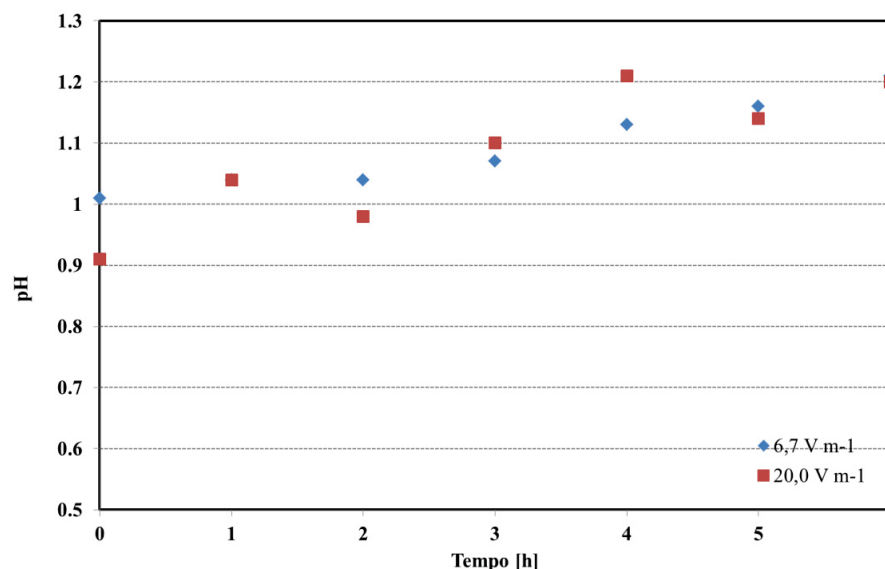


FONTE: A autora (2020)..

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 42, em ambos os experimentos, o pH da câmara anódica apresentou uma ligeira tendência de aumento, sendo este aumento mais pronunciado no experimento com menor potencial aplicado. Este comportamento é o inverso do que era esperado, pois a aplicação de uma diferença de potencial provoca no ânodo a reação de oxidação de oxigênio que gera íons H^+ , logo, o pH deveria diminuir, conforme foi verificado na Fase I. No entanto, o fluxo da solução de ácido sulfúrico utilizada na recirculação da câmara catódica pela parte superior da célula eletrocinética é responsável pelo aumento de pH na câmara anódica. O experimento com menor aplicação de potencial elétrico, por gerar uma menor quantidade de íons H^+ , apresentou um maior aumento do pH na câmara anódica, mas um aumento inferior ao verificado no experimento sem aplicação de potencial.

A FIGURA 43 apresenta a variação do pH no ponto P3 em função do tempo do processo de eletrorremediação. Geralmente, o pH é monitorado neste ponto devido à maior possibilidade de formação de precipitados inorgânicos, tal como o V_2O_5 , que prejudica a eficiência do processo.

FIGURA 43 – PERFIL DO pH NO PONTO P3 EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II – $6,7 \text{ V m}^{-1}$ e $20,0 \text{ V m}^{-1}$.

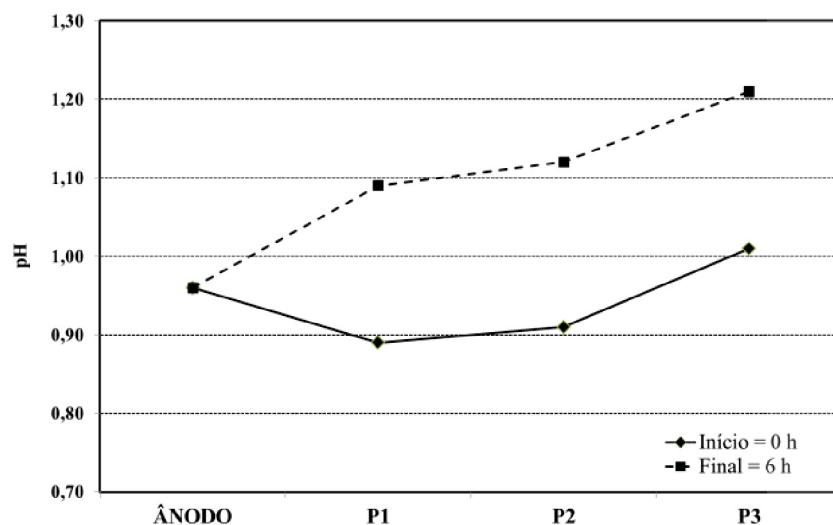


FONTE: A autora (2020).

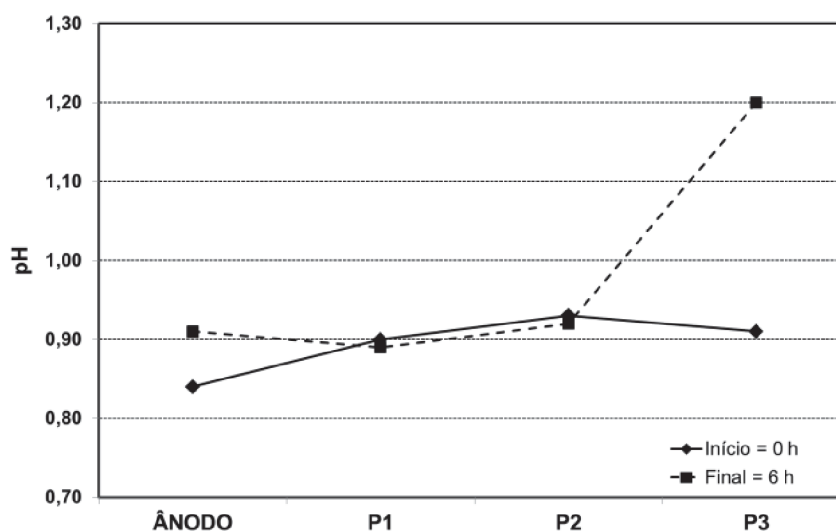
Conforme pode ser visualizado na FIGURA 43, em ambos os experimentos, o pH no ponto P3 também aumentou com o tempo de eletrorremediação, diferentemente do que foi observado na Fase I onde o pH permaneceu constante com a aplicação do menor potencial e reduziu quando da aplicação do maior potencial elétrico. Neste ponto, o aumento do pH ocorreu devido ao fluxo da solução da câmara catódica para câmara principal devido à recirculação. O maior aumento foi verificado no experimento com aplicação de $20,0 \text{ V m}^{-1}$ devido à maior geração de íons OH^- pela reação de redução da água e, também, ao maior consumo de íons H^+ pela reação de redução do íon VO_2^+ . No entanto, mesmo com o aumento do pH, o mesmo manteve-se abaixo de 2,0, que é o pH de precipitação do V_2O_5 .

A FIGURA 44 apresenta os perfis de pH na célula eletrocinética antes e ao final dos experimentos de eletrorremediação.

FIGURA 44 – PERFIL DO pH NA CÂMARA ELETROCINÉTICA – EXPERIMENTOS DA FASE II: (a) $6,7 \text{ V m}^{-1}$ e (b) $20,0 \text{ V m}^{-1}$.



(a)



(b)

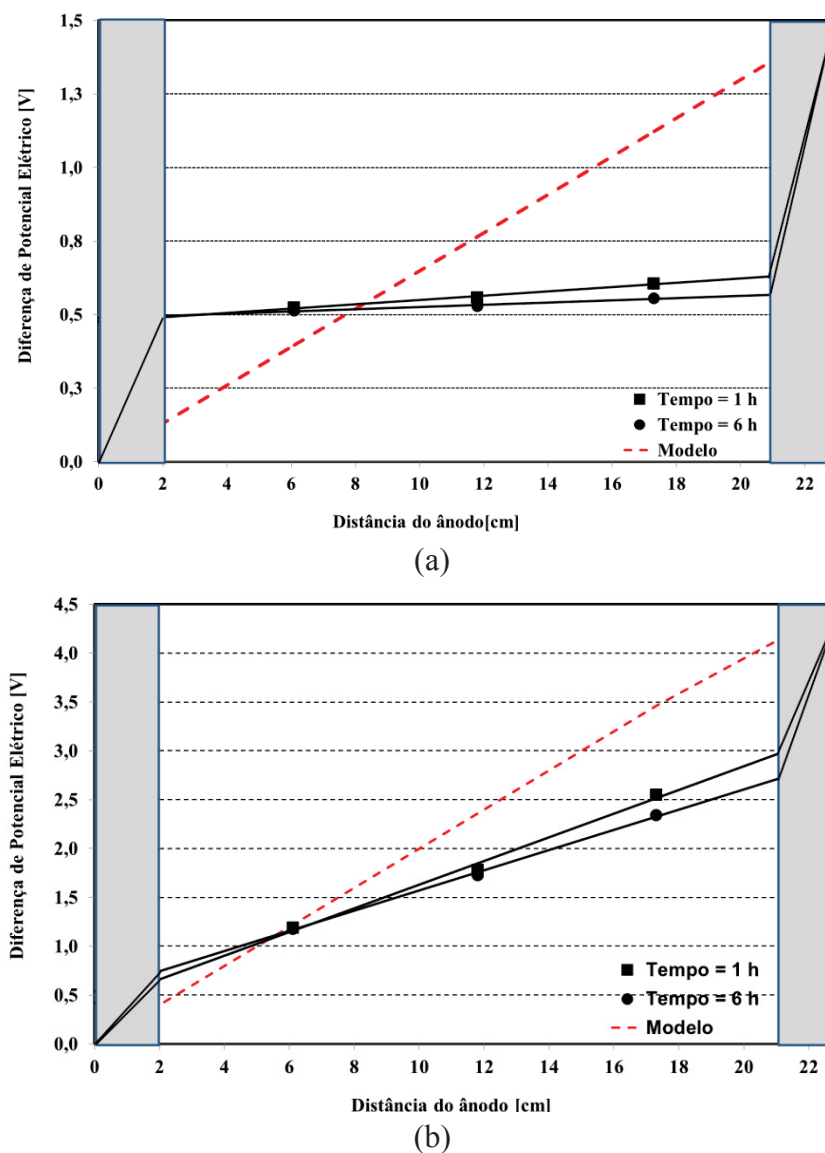
FONTE: A autora (2020).

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 44a, no EXP1 ($6,7 \text{ V m}^{-1}$), a menor diferença de potencial aplicada não foi suficiente para provocar o deslocamento da frente ácida. Como consequência, o pH aumentou em todos os pontos da célula eletrocinética. Já, o aumento do campo elétrico para $20,0 \text{ V m}^{-1}$ (FIGURA 44b) provocou um aumento na liberação de íons H^+ no ânodo e, consequentemente, da frente ácida que atingiu o ponto P2, mantendo o pH relativamente próximo ao inicial.

Os gráficos da FIGURA 45 apresentam os perfis de potencial elétrico medidos após 1 h do início e ao final do processo de eletrorremediação. A linha tracejada vermelha

(modelo) está relacionada ao perfil de potencial que seria observado caso a resistência elétrica fosse a mesma em todos os pontos da célula eletrocinética.

FIGURA 45 – PERFIL DE POTENCIAL NA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS FASE II: (a) $6,7 \text{ V m}^{-1}$ e (b) $20,0 \text{ V m}^{-1}$.



FONTE: A autora (2020).

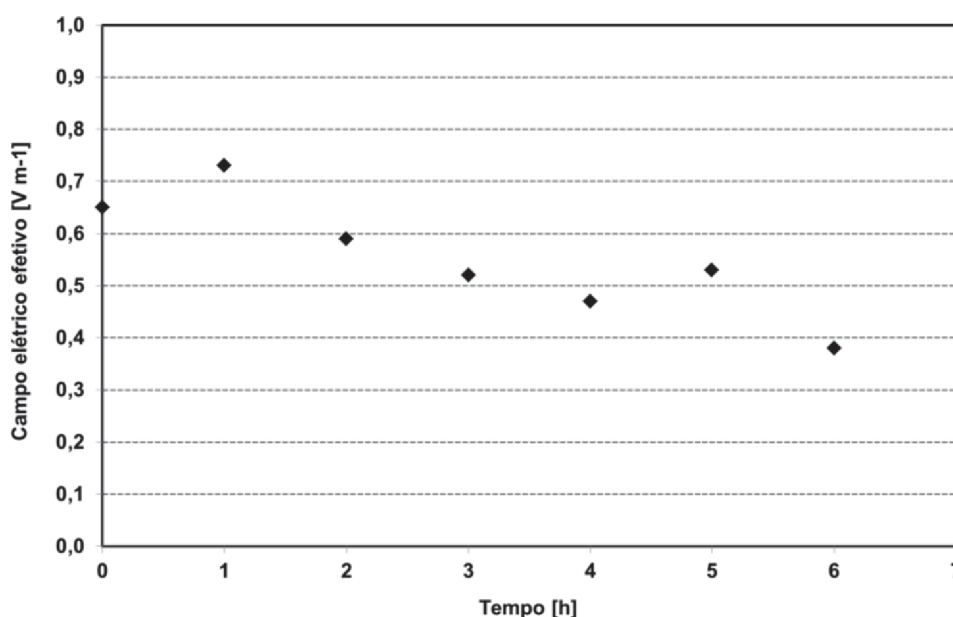
Os gráficos das FIGURA 45a e FIGURA 45b mostram que o potencial elétrico dentro da câmara principal variou linearmente com a distância ao ânodo. Isto mostra que, durante as 6 h, a composição iônica e, por consequência, a condutividade elétrica da solução eletrolítica da câmara principal é uniforme. Também, foi verificada uma maior diferença de potencial próximo aos eletrodos que está associada à maior resistência elétrica da interface sólido – líquido.

Além disso, as medidas indicaram uma diminuição constante do potencial elétrico em função do tempo na região próxima ao cátodo (ponto P3). Este comportamento sugere um aumento gradual da resistividade iônica da solução eletrolítica desta região devido à diminuição da quantidade de íons provocado pela ação da recirculação.

Apesar dos gráficos da FIGURA 45 apresentarem o perfil de potencial para os tempos de 1 h e 6 h, as medidas foram realizadas de hora em hora. Os coeficientes angulares das retas obtidas para cada hora correspondem aos campos elétricos efetivos, ou seja, o campo elétrico efetivamente medido dentro da câmara principal.

Para o EXP1 ($6,7 \text{ V m}^{-1}$), o campo elétrico efetivo em função do tempo é apresentado na FIGURA 46.

FIGURA 46 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO FASE II – CAMPO ELÉTRICO DE $6,7 \text{ V m}^{-1}$.



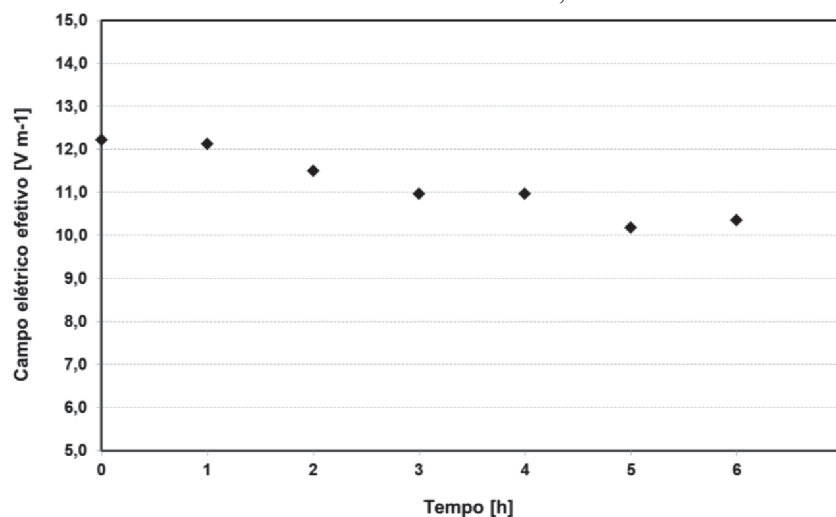
FONTE: A autora (2021).

Conforme pode ser visto na FIGURA 46, para o EXP 1 ($6,7 \text{ V m}^{-1}$), o campo elétrico efetivo apresentou uma tendência de redução durante o experimento, variando entre 0,65 e 0,38. Além disso, pôde-se constatar que o campo elétrico efetivo é bastante inferior ao mantido na célula eletrocinética pela aplicação de uma diferença de potencial constante (menos de 10%), principalmente, devido à resistência elétrica das interfaces eletrodo-eletrólito.

Para o EXP 2 ($20,0 \text{ V m}^{-1}$), o campo elétrico efetivo em função do tempo é apresentado na FIGURA 47. Neste experimento, o campo elétrico efetivo reduziu

gradualmente durante todo o processo (12,2 a 10,3 V m^{-1}), representando cerca de 50% do campo elétrico mantido.

FIGURA 47 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTO FASE II – CAMPO ELÉTRICO DE 20,0 V m^{-1} .



FONTE: A autora (2021).

A TABELA 16 apresenta um resumo das condições experimentais dos experimentos realizados na Fase II.

TABELA 16 – RESUMO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DENTRO DA CÂMARA PRINCIPAL – FASE II.

Experimento	Campo elétrico aplicado (V m^{-1})	pH	Potencial elétrico (V)	Campo elétrico efetivo (V m^{-1})
EXP 1	6,7	0,90 – 1,20	0,50 – 0,70	0,65 – 0,38
EXP 2	20,0	< 0,95	0,75 – 3,00	12,2 – 10,3

FONTE: A autora (2021).

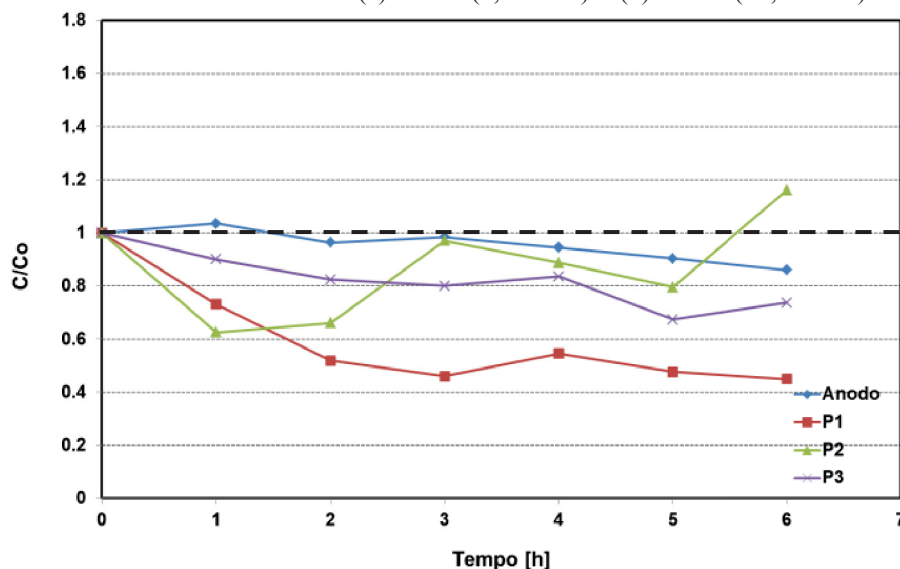
No EXP 1, de acordo com o diagrama potencial-pH (FIGURA 5), para esta condição de pH e potencial, o vanádio existe como sulfato de vanadila (VOSO_4) não dissociado. Isto significa que esta é a espécie termodinamicamente mais estável, mas não a única espécie presente na solução eletrolítica. Este composto, por não ser iônico, apresenta menor mobilidade, o que tende a prejudicar a remoção de vanádio. A solução removida pela câmara catódica permaneceu amarela esverdeada durante todo o experimento, indicando a presença tanto de V^{+4} quanto de V^{+5} .

No EXP 2 (FIGURA 45b), o potencial elétrico dentro da câmara principal variou entre 0,75 e 3,00 V e o pH permaneceu praticamente estável, abaixo de 0,95, com exceção do ponto P3. Para este experimento, é necessário analisar as regiões da câmara principal separadamente para um melhor entendimento. Assim, na região próxima ao compartimento anódico (ponto P1), o pH permaneceu em 0,90 e o potencial 0,75 V. Sob estas condições, o composto VOSO_4 é mais estável. Na região central (ponto P2), pH de 0,90 e potencial de 1,75 V, o vanádio prevalece como cátion VO_2^+ . Já, a região próxima à câmara catódica (ponto P3) apresentou pH ao redor de 1,20 e potencial de 3,00 V. Nestas condições o vanádio prevalece como ânion VO_2SO_4^- . Assim, parte dos íons vanádio pode ter sua direção revertida na região próxima à câmara catódica, afetando a efetividade do processo de eletrorremediação. Em potenciais mais altos, o pH de 1,00 é uma importante referência porque é a fronteira entre as áreas de estabilidade da espécie iônica positiva (VO_2^+) e da espécie iônica negativa (VO_2SO_4^-).

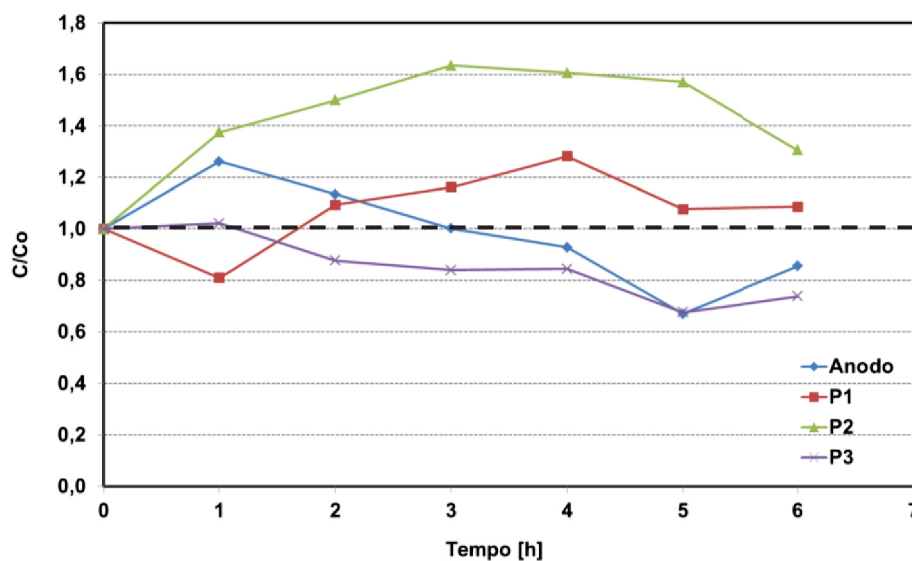
4.6.2.3 Concentração de vanádio

A FIGURA 48 apresenta a variação da concentração de vanádio na câmara anódica e nos pontos P1, P2 e P3 da câmara principal em função do tempo do processo de eletrorremediação.

FIGURA 48 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (a) EXP 1 ($6,7 \text{ V m}^{-1}$) E (b) EXP 2 ($20,0 \text{ V m}^{-1}$).



(a)



(b)

FONTE: A autora (2020).

No EXP 1 (FIGURA 48a), na primeira hora de aplicação do potencial elétrico, observou-se um pequeno aumento da concentração de vanádio na câmara anódica. Este aumento, provavelmente, deve-se ao fluxo de eletrólito provocado pela recirculação na câmara catódica. Após 1 h de processo, a concentração iônica reduziu constantemente até o final do processo, parte devido à migração dos íons VO_2^+ e VO^{2+} em direção ao cátodo, mas também, devido à diluição provocada pela solução ácida utilizada na câmara catódica. Além disso, a menor redução da concentração quando comparado ao experimento sem potencial aplicado (FIGURA 39), sugere algum fluxo de íons de vanádio negativos da câmara principal para a câmara anódica. No ponto P1, a redução na concentração de vanádio chegou a 55% e ocorreu durante todo o processo, mas foi muito mais significativa nas duas primeiras horas (praticamente 50%). O aumento da resistência da solução eletrolítica deste ponto justifica a maior redução verificada na corrente elétrica em comparação ao experimento da Fase I. No meio da câmara principal (ponto P2), observou-se grande variação na concentração, devido a pouca ação do potencial elétrico neste ponto. E, na região próxima à câmara catódica, a concentração de vanádio reduziu durante todo o processo de eletrorremediação devido à migração iônica e à remoção do vanádio devido à recirculação imposta na câmara catódica.

No EXP 2 (FIGURA 48b), assim como observado no EXP 1, na primeira hora de aplicação do potencial houve um aumento na concentração de vanádio na câmara anódica. Neste caso, além do efeito de fluxo, a redução da concentração de vanádio no ponto P1 sugere migração de íons negativos de vanádio do ponto P1 para esta câmara anódica. Após 1 h, a

concentração passou a reduzir constantemente até o final do processo. Já na região próxima da câmara anódica (ponto P1), a concentração aumentou e, após 4 h, reduziu novamente. Na região central da câmara principal (ponto P2), a concentração de vanádio aumentou constantemente nas três primeiras horas e reduziu em seguida. Este acúmulo de vanádio nos pontos P1 e P2 sugere um fluxo de vanádio da câmara catódica para a anódica, devido à maior estabilidade do íon VO_2^+ na região próxima ao cátodo. Já no ponto P3, a concentração de vanádio reduziu durante todo o processo de eletrorremediação, conforme era esperado, devido à recirculação utilizada. O aumento da resistência da solução eletrolítica neste ponto contribuiu para a redução da corrente elétrica medida.

Comparando os gráficos da FIGURA 48 com o gráfico da FIGURA 39, percebe-se que a concentração de vanádio na célula eletrocinética foi maior no experimento com campo elétrico. Isto indica que durante as 6 h de experimento, o campo elétrico atua removendo mais vanádio do catalisador para a solução eletrolítica, o que ficou bastante evidente quando foi aplicado um maior potencial.

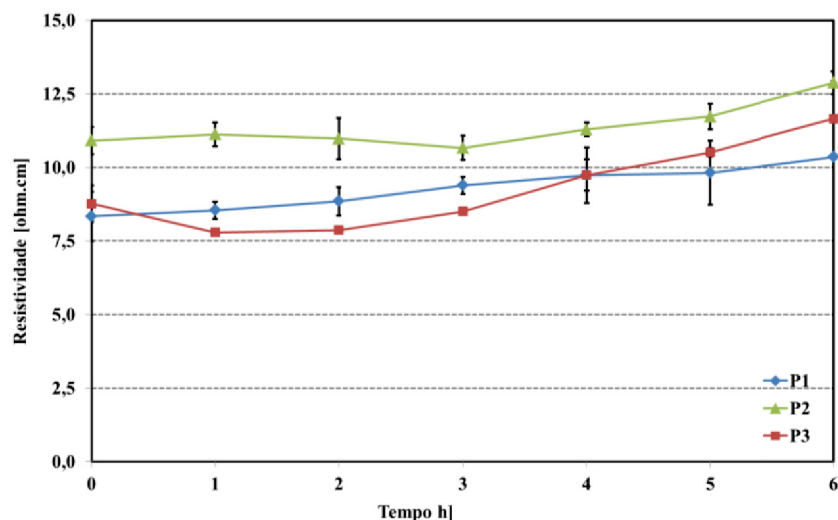
4.6.2.4 Resistividade iônica

O potencial elétrico aplicado à célula eletrocinética foi mantido constante durante todos os experimentos realizados. Assim, a redução da corrente elétrica analisada na seção 4.6.2.1 está relacionada ao aumento da resistividade da solução eletrolítica, o que está de acordo com as medidas realizadas.

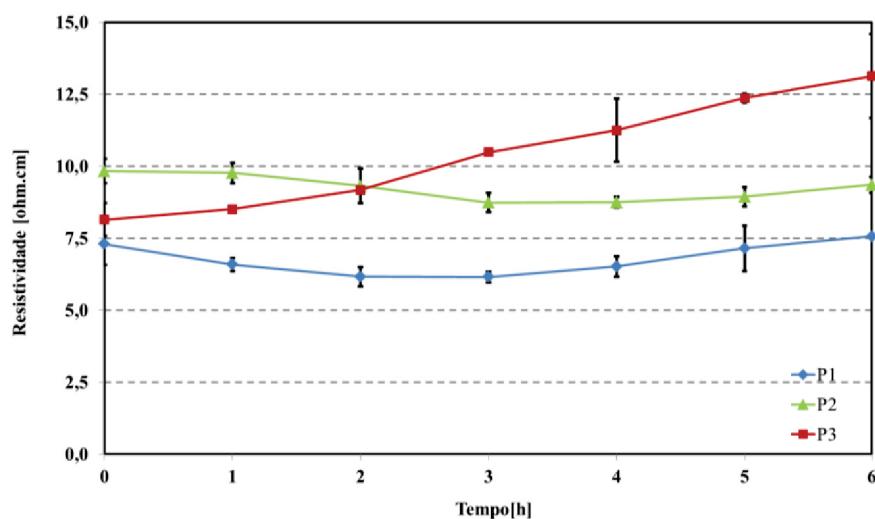
Os valores calculados da resistividade nos pontos P1, P2 e P3 em função do tempo encontram-se na FIGURA 49.

No início do processo (tempo = 0 h), os diferentes valores de resistividade obtidos nos pontos P1, P2 e P3 estão relacionados a diferentes concentrações de íons, o que ocorre devido à heterogeneidade do sistema. A concentração inicial é consequência da reação dos compostos do catalisador com a água deionizada durante as 6 h de repouso.

FIGURA 49 – RESISTIVIDADE DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (a) EXP 1 – $6,7 \text{ V m}^{-1}$ E (b) EXP 2 – $20,0 \text{ V m}^{-1}$.



(a)



(b)

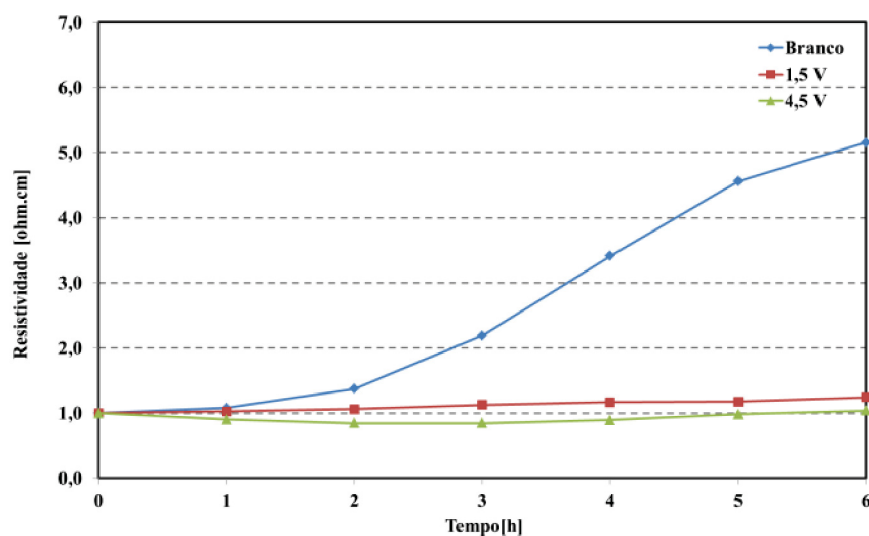
FONTE: A autora (2020).

No EXP 1 (FIGURA 49a), observou-se um aumento de 24% na resistividade da solução do ponto P1, enquanto que no ponto P3 o aumento foi de 33%. Este resultado não está de acordo com o que era esperado. Conforme visto na FIGURA 48, a concentração de vanádio reduziu consideravelmente (cerca de 55%) no ponto P1, o que não refletiu no maior aumento da resistividade. Neste experimento, o aumento constante da resistividade na região catódica (ponto P3) e a disseminação da resistividade mais alta em direção à região anódica ao longo do tempo deve-se à diminuição da concentração do íon vanádio que prevaleceu sobre o aumento da concentração de H^+ .

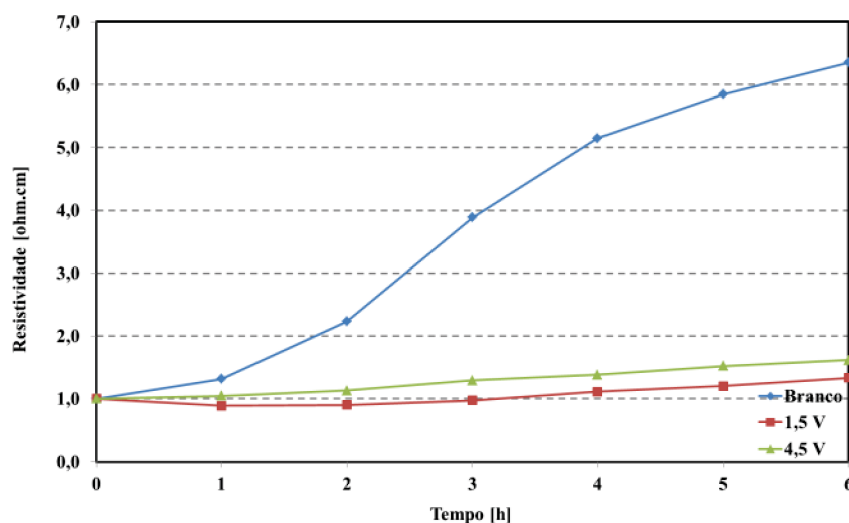
No EXP 2 (FIGURA 49b), a resistividade nos pontos P1 e P2 reduziu nas primeiras duas e três horas, respectivamente, e aumentou em seguida, retornando aos valores iniciais ao fim do experimento. Esta redução inicial da resistividade está relacionada ao aumento da concentração de vanádio. Já a resistividade no ponto P3 aumentou continuamente durante todo o experimento devido à redução tanto da concentração de vanádio dissolvido quanto dos íons H^+ .

A FIGURA 50 apresenta o comparativo da resistividade das soluções próximas às câmaras (pontos P1 e P3) em função do tempo para o experimento sem aplicação de potencial e para os experimentos de eletrorremediação.

FIGURA 50 – COMPARATIVO DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE II: (A) PONTO P1 e (B) PONTO P3.



(a)



(b)

FONTE: A autora (2020).

Percebe-se que o aumento da resistividade foi muito mais significativo no experimento sem aplicação de potencial elétrico. Este comportamento era esperado uma vez que a aplicação do potencial provoca reações de eletrólise na região dos eletrodos, bem como atua removendo mais vanádio do catalisador para solução eletrolítica.

Ao se comparar os experimentos de eletrorremediação, na região próxima à câmara anódica (ponto P1), houve um aumento maior da resistividade no experimento com menor campo elétrico. Já, na região próxima à câmara catódica, o comportamento foi contrário, sendo o experimento com maior campo elétrico o que teve o maior aumento da resistividade. Isto era esperado devido à maior migração dos cátions de vanádio para a câmara catódica e dos ânions de vanádio em direção ao ânodo no experimento com maior campo elétrico aplicado.

Em todos os casos, a ausência de picos de resistividade indica a não ocorrência do fenômeno de precipitação.

4.4 FASE III

Baseado nos resultados obtidos nos experimentos da Fase II decidiu-se pela utilização da membrana de troca catiônica entre a câmara principal e a câmara catódica. Conforme comentado anteriormente, uma das técnicas de aprimoramento da remediação eletrocinética para manter o pH estável dentro da câmara principal é a utilização da membrana catiônica nesta posição, pois a membrana impede que o íons OH^- gerados no cátodo adentrem a câmara principal. Para este estudo, o uso da membrana teve o objetivo principal de impedir o fluxo hidráulico na célula eletrocinética provocado pela recirculação da câmara catódica. A recirculação foi mantida com a mesma vazão (150 mL h^{-1}), tanto para impedir o retorno dos íons de vanádio para a câmara principal, como para manter o pH da câmara catódica abaixo de 2,0.

Assim como na fase anterior, analisaram-se os experimentos com dois níveis de campo elétrico. O tempo de descanso, bem como o tempo do processo de remediação, foi mantido em 6 h.

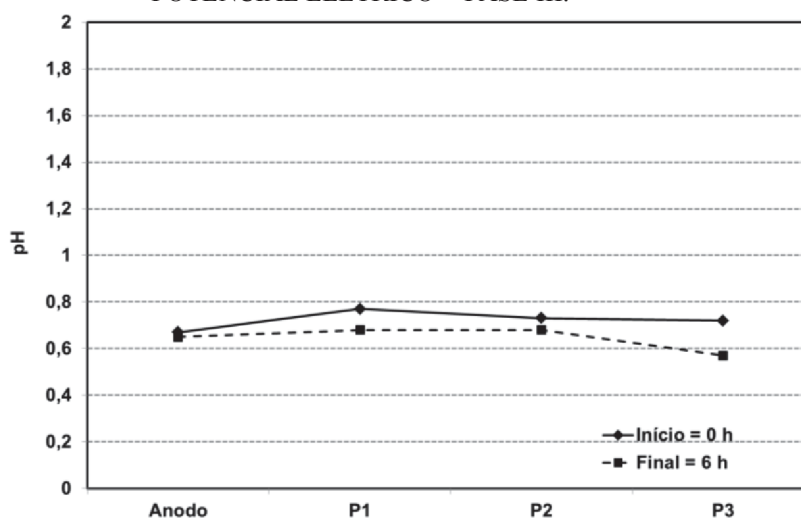
A seguir são apresentados os resultados obtidos nos experimentos aprimorados com membrana de troca catiônica sem campo elétrico (Branco 2) e com a aplicação de 20,0 (EXP 3) e 31,1 (EXP 4) V m^{-1} .

Depois de realizados os experimentos de eletroremediação com a membrana de troca catiônica entre a câmara principal e a câmara catódica, a membrana foi colocada próxima ao cátodo, permitindo, então, o fluxo hidráulico na célula. Esta alteração foi realizada com o objetivo de verificar se a redução do íon VO_2^+ ocorria exclusivamente na superfície do cátodo. Neste caso foi utilizado apenas o campo elétrico de $31,1 \text{ V m}^{-1}$ (EXP 5).

4.4.1 Experimento aprimorado sem campo elétrico

O gráfico da FIGURA 51 mostra o perfil de pH na célula eletrocinética, antes e ao final do experimento. Como se pode verificar, o pH dentro da câmara anódica e da câmara principal permaneceu praticamente constante, com uma leve redução decorrente da reação entre o catalisador e a água. Assim, verificou-se que a membrana de troca catiônica foi capaz de impedir o fluxo hidráulico na célula eletrocinética.

FIGURA 51 – PERFIL DE pH – EXPERIMENTO APRIMORADO SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO - FASE III.



FONTE: A autora (2021).

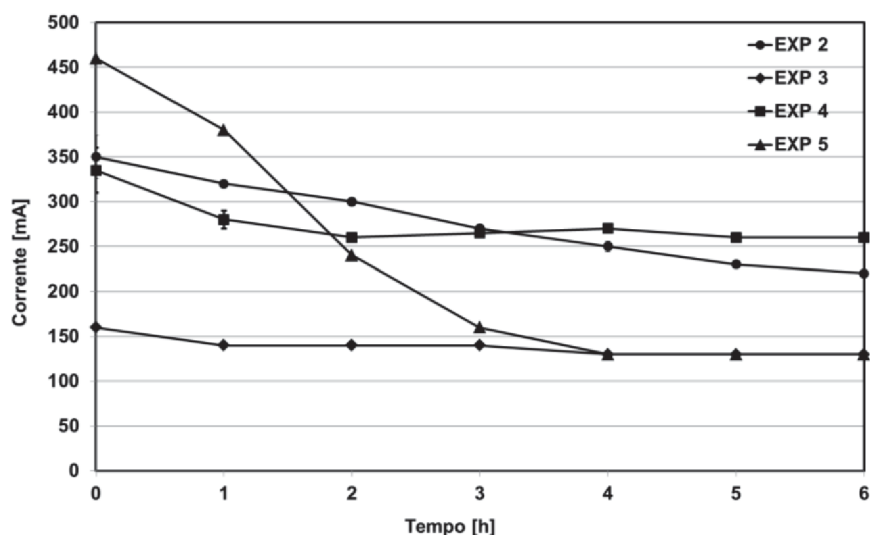
4.4.2 Experimentos de eletroremediação aprimorados

4.4.2.1 Intensidade da corrente elétrica

Os valores da corrente elétrica medida durante os experimentos de eletroremediação com a utilização da membrana catiônica são apresentados na FIGURA 52. A curva referente

ao experimento de eletrorremediação realizado na Fase II com $20,0 \text{ V m}^{-1}$ (EXP 2) foi colocada neste gráfico para facilitar a comparação e a análise.

FIGURA 52 - PERFIL DA INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉTRICA PARA OS EXPERIMENTOS ELETROKINÉTICOS DA FASE III.



LEGENDA: EXP 2 – $20,0 \text{ V m}^{-1}$ – sem CEM
 EXP 3 – $20,0 \text{ V m}^{-1}$ – com CEM
 EXP 4 – $31,1 \text{ V m}^{-1}$ – com CEM
 EXP 5 – $31,1 \text{ V m}^{-1}$ – com CEM próximo ao cátodo

FONTE: A autora (2021).

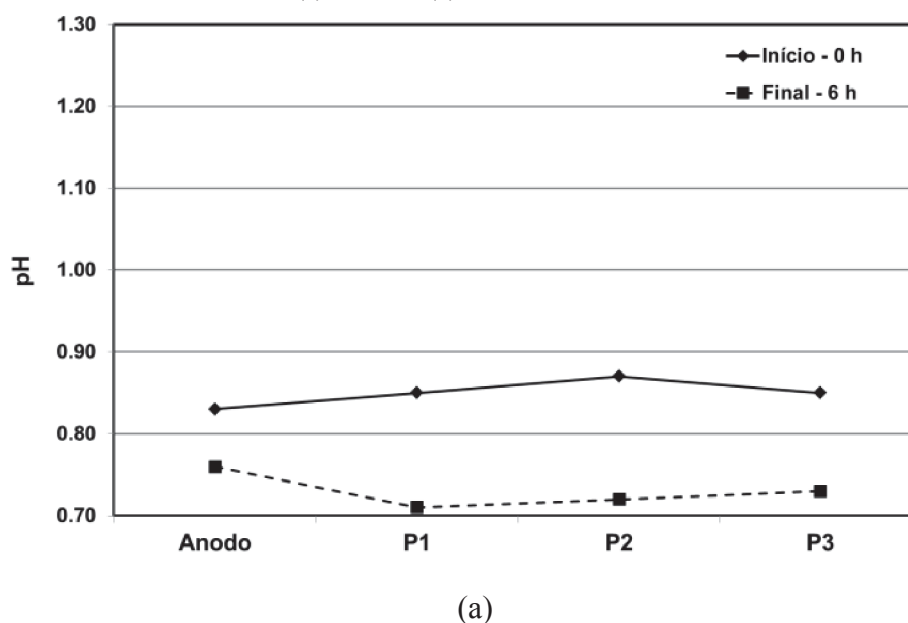
Assim como visto anteriormente, a intensidade da corrente elétrica medida diminuiu durante o processo de eletrorremediação em todos os experimentos aprimorados. Comparando-se as curvas EXP 2 e EXP 3, ambos experimentos com campo elétrico aplicado de $20,0 \text{ V m}^{-1}$, verificou-se uma redução considerável nos valores da corrente elétrica no experimento aprimorado (EXP 3). Este comportamento é justificado pela resistência iônica da membrana de troca catiônica. Diante deste resultado, para compensar esta resistência, o campo elétrico foi aumentado para $31,1 \text{ V m}^{-1}$ (EXP 4). Comparando-se, então, as curvas EXP 2 e EXP 4 pode-se perceber valores similares de corrente elétrica, indicando igual concentração iônica das espécies reativas, porém com uma maior estabilidade da corrente no EXP 4, o que justifica o aumento do campo elétrico. Com a utilização da membrana catiônica entre a câmara principal e a catódica, verificou-se uma redução na corrente medida nas primeiras 2 h de processo, mantendo-se estável até o final do processo. Este comportamento está relacionado exclusivamente ao processo de formação e crescimento da camada de óxido no ânodo.

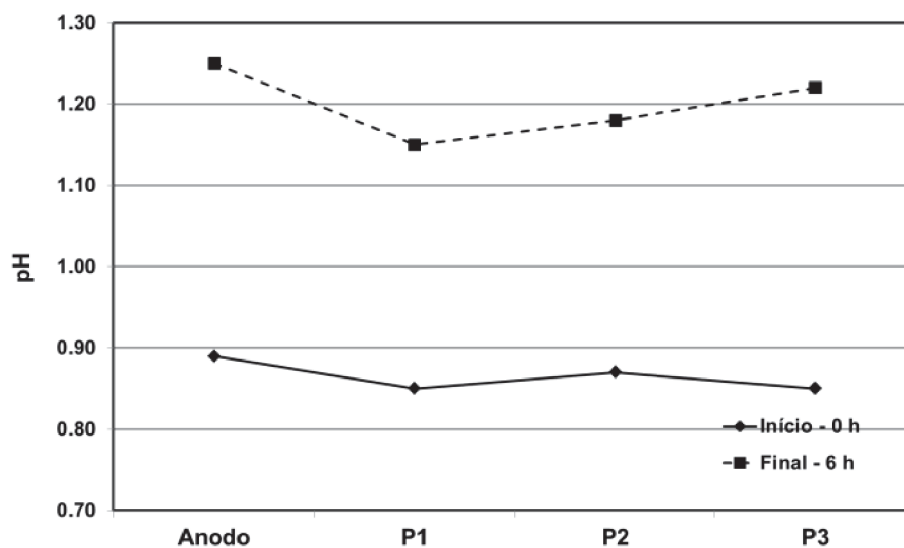
Já no experimento realizado com a aplicação do mesmo campo elétrico de $31,1 \text{ V m}^{-1}$ (EXP 5), porém com a membrana catiônica colocada próximo ao cátodo, verificou-se uma corrente inicial mais alta, devido a uma maior concentração iônica de espécies reativas, seguida por uma redução considerável nas primeiras 4 h de processo e estabilidade até o final do experimento. Neste caso, a solução em contato com o cátodo está estagnada. As reações de eletrólise causam uma grande variação de pH na superfície do cátodo. Além disso, há um acúmulo de gás hidrogênio sobre a superfície que bloqueia o acesso de outras espécies à superfície, dificultando a cinética das reações na superfície. Isto resulta em um aumento no sobrepotencial de reação com a consequente redução na taxa de reação (corrente elétrica).

4.4.2.2 pH e potencial elétrico

A FIGURA 53 apresenta os perfis de pH antes e ao final dos experimentos de eletrorremediação aprimorados com campo elétrico de $31,1 \text{ V m}^{-1}$.

FIGURA 53 – PERFIL DO pH NA CÂMARA ELETRODINÂMICA – EXPERIMENTOS FASE III:
(a) EXP 4 e (b) EXP 5.





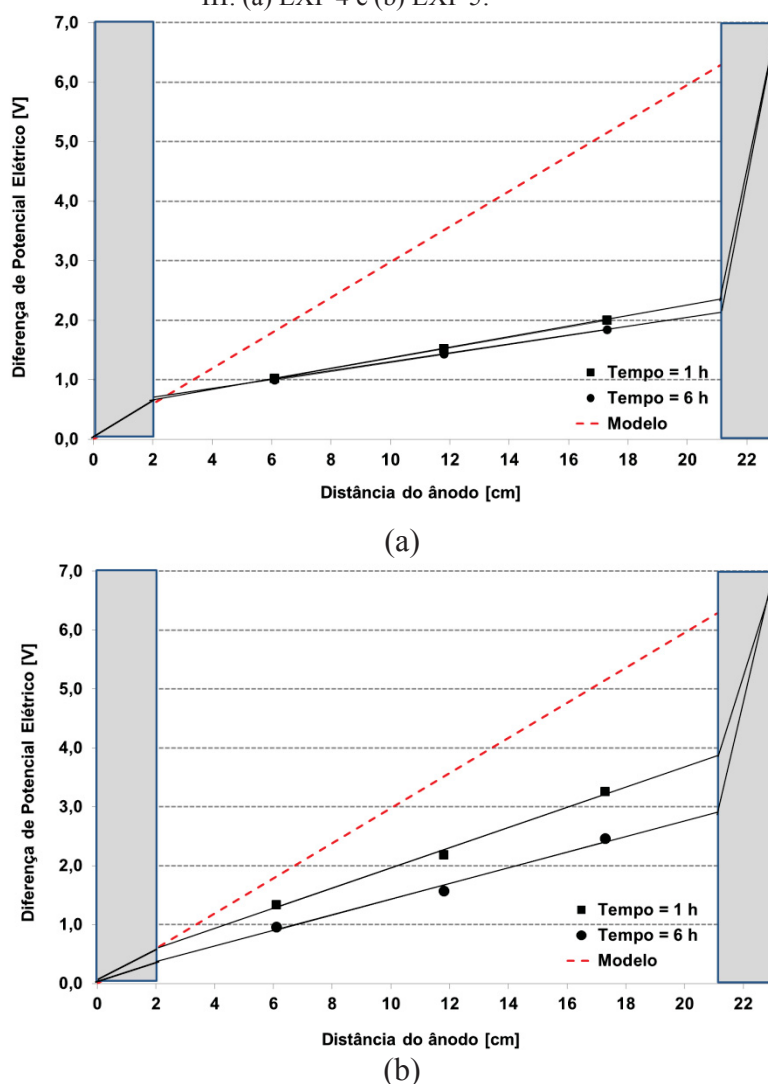
(b)

FONTE: A autora (2021).

Conforme pode ser visualizado na FIGURA 53a, no experimento aprimorado com a membrana catiônica entre a câmara principal e a câmara catódica, houve uma redução no pH de todos os pontos da célula eletrocinética como consequência da geração de íons H^+ no ânodo e deslocamento da frente ácida em direção ao cátodo. Já os íons OH^- gerados no cátodo não eletromigraram para a câmara principal devido à presença da membrana catiônica. Por outro lado, a FIGURA 53b mostra um aumento do pH em todos os pontos da célula eletrocinética. Neste caso, como a membrana não estava posicionada entre a câmara principal e a câmara catódica, houve o fluxo da solução da câmara catódica para a câmara anódica devido à recirculação. E, a geração de íons H^+ não foi suficiente para manter o pH estável.

Os gráficos da FIGURA 54 apresentam os perfis de potencial elétrico medidos nestes experimentos após 1 h do início e ao final do processo de eletrorremediação.

FIGURA 54 – PERFIL DE POTENCIAL NA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS FASE III: (a) EXP 4 e (b) EXP 5.



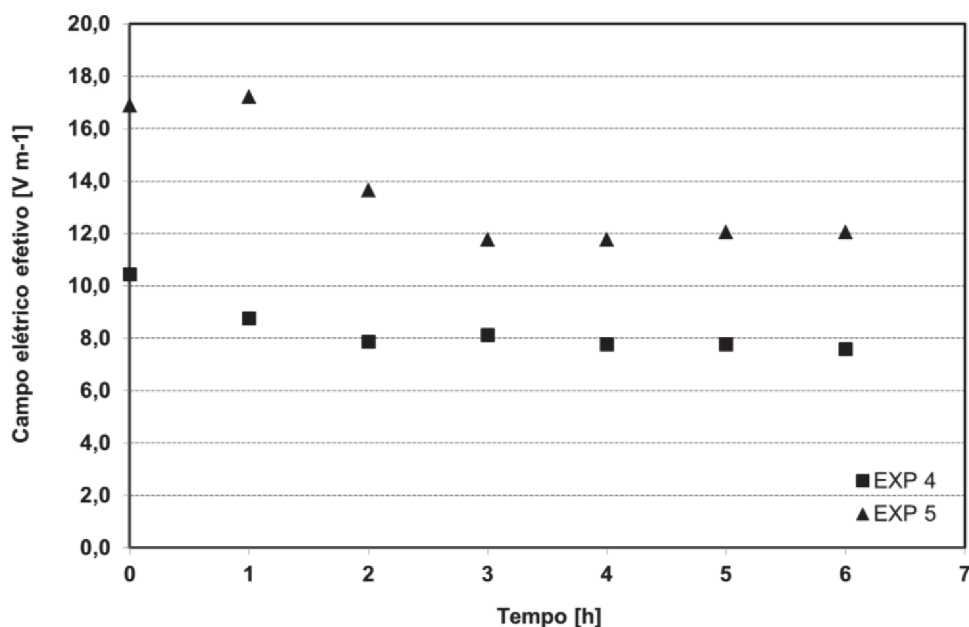
FONTE: A autora (2021).

Assim como nos experimentos realizados nas fases anteriores, os gráficos das FIGURA 54a e FIGURA 54b mostram que o potencial elétrico dentro da câmara principal variou linearmente com a distância ao ânodo. Comparando-se as curvas de 1 h, verificou-se uma menor diferença de potencial próximo ao cátodo para EXP 5 (FIGURA 54b), reforçando que a colocação da membrana catiônica próxima ao cátodo reduziu a resistência elétrica da interface sólido-líquido.

As medidas também indicaram uma diminuição constante do potencial elétrico em função do tempo na região próxima ao cátodo, sendo a redução mais pronunciada no EXP 5. Este comportamento sugere uma redução maior da quantidade de íons na solução desta região devido à recirculação da câmara catódica.

A FIGURA 55 apresenta o comportamento do campo elétrico efetivo dos experimentos aprimorados.

FIGURA 55 – CAMPO ELÉTRICO EFETIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO - EXPERIMENTOS APRIMORADOS – FASE III.



FONTE: A autora (2021).

A FIGURA 55 mostra uma redução no campo elétrico efetivo nas duas primeiras horas do EXP 4 que coincide com a redução na corrente elétrica, conforme FIGURA 52. Neste experimento, o campo elétrico efetivo, após estabilização, corresponde a 25% do valor aplicado. No EXP 5, a redução foi mais acentuada e ocorreu nas três primeiras horas, sendo o campo elétrico efetivo após estabilização de cerca de 40% do valor aplicado.

A TABELA 17 apresenta um resumo das condições experimentais dos experimentos aprimorados realizados com aplicação de campo elétrica de $31,1 \text{ V m}^{-1}$.

TABELA 17 – RESUMO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO DENTRO DA CÂMARA PRINCIPAL – EXPERIMENTOS APRIMORADOS – CAMPO ELÉTRICO DE $31,1 \text{ V m}^{-1}$.

Experimento	pH	Potencial elétrico (V)	Campo elétrico efetivo (V m^{-1})
EXP 4	0,70 – 0,90	0,6 – 2,6	8,0
EXP 5	0,85 – 1,25	0,4 – 3,9	12,0

FONTE: A autora (2021).

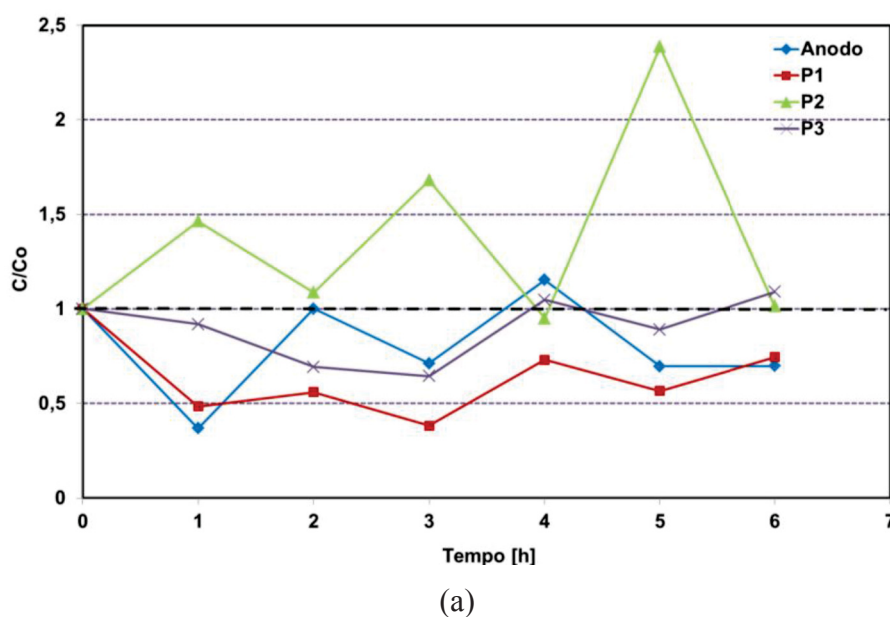
No EXP 4, de acordo com a condição de pH e potencial, o vanádio está presente na forma catiônica (VO^{2+} e VO_2^+), sendo favorável para a remoção pelo cátodo. Já, no EXP 5, na condição de pH e potencial do início do processo, as espécies catiônicas são mais estáveis. No entanto, com o aumento do pH a espécie de V^{4+} mais estável passa a ser o VOSO_4 , enquanto a espécie mais estável do V^{5+} passa a ser o VOSO_4^- , ambos afetam negativamente a efetividade do processo de eletrorremediação.

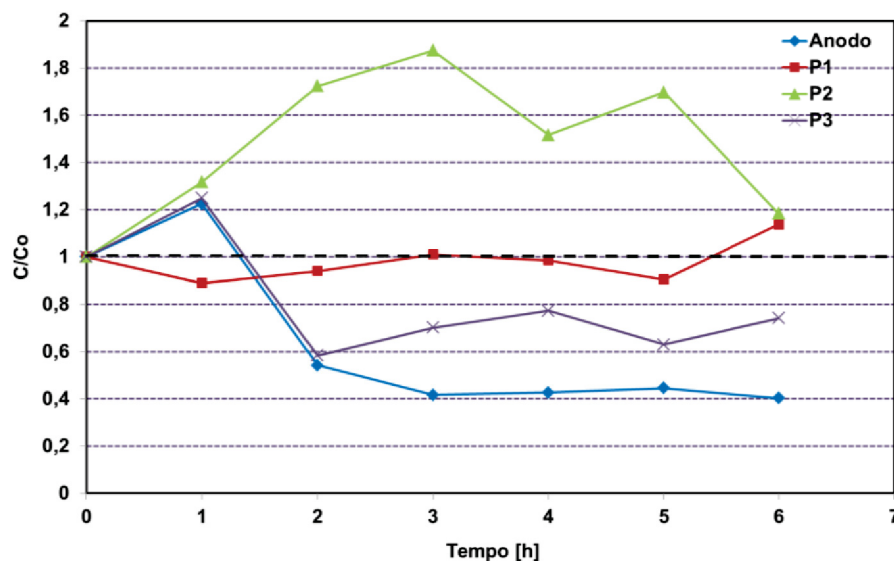
No EXP 4, inicialmente, a coloração da solução da câmara catódica apresentava-se incolor devido à baixa concentração de íons vanádio. Porém, durante o processo de eletrorremediação a solução foi ficando levemente azulada. Já no EXP5, a solução era inicialmente verde e, com o tempo de processo, foi ficando amarela. Este mesmo comportamento foi verificado no experimento Branco 1 e está relacionado com o aumento do pH. A análise da coloração da solução da câmara catódica indica que dentro da câmara principal não há variação no estado de oxidação das espécies de vanádio, ou seja, a redução do VO_2^+ (amarelo) para VO^{2+} (azul) ocorre exclusivamente na superfície do cátodo.

4.4.2.2 Concentração de vanádio

A FIGURA 56 apresenta a variação da concentração de vanádio na câmara anódica e nos pontos P1, P2 e P3 da câmara principal em função do tempo do processo de eletrorremediação.

FIGURA 56 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXPERIMENTOS FASE III: (a) EXP 4 e (b) EXP 5.





(b)

FONTE: A autora (2021).

Os perfis de concentração de vanádio do EXP 4 (FIGURA 56a) nos diversos pontos da câmara eletrocinética não apresentaram tendências muito claras. Neste caso, a remoção de íons vanádio da câmara principal foi bastante reduzida tanto devido à limitação ao fluxo imposta pela membrana catódica, quanto pela ausência do fluxo hidráulico. Associado a isto, o campo elétrico também atua na remoção de vanádio do catalisador para a solução.

No EXP 5 (FIGURA 56b), na primeira hora de aplicação do potencial elétrico, observou-se um aumento da concentração de vanádio na câmara anódica. Conforme comentado anteriormente, este comportamento pode estar relacionado ao fluxo de eletrólito provocado pela recirculação na câmara catódica. Após 1 h, a concentração reduziu, mantendo-se praticamente estável a partir de 3 h de experimento. No ponto P1, a concentração manteve-se estável durante todo o processo. No meio da câmara principal (ponto P2) observou-se um aumento considerável na concentração de vanádio nas três primeiras horas, quando passou a reduzir. E, finalmente, no ponto P3, apesar do aumento na primeira hora, a concentração reduziu e permaneceu estável após duas horas de processo.

4.5 QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO PELA CÂMARA CATÓDICA E CONSUMO ENERGÉTICO

A TABELA 18 mostra a quantidade total de vanádio removido da célula eletrocinética pela câmara catódica no período de 6 h e a quantidade de energia consumida pela fonte de alimentação para realizar os experimentos.

A quantidade total de vanádio foi calculada multiplicando-se a concentração final do efluente, determinada por polarografia, pelo volume total removido. Já, o consumo energético (kWh t^{-1}) foi obtido pela equação (26).

TABELA 18 – QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO E CONSUMO ENERGÉTICO.

Experimento	Membrana catiônica (CMI-7000)	Campo elétrico (V m^{-1})	Vanádio removido (mg)	Consumo energético célula (kWh t^{-1})
Branco 1	Não	0	3.700,0	---
Branco 2	Sim	0	7,6	---
EXP 1	Não	6,7	4.950,0	0,2
EXP 2	Não	20,0	5.840,0	16,0
EXP 3	Sim	20,0	15,9	8,0
EXP 4	Sim	31,1	17,6	23,9
EXP 5	Sim (no cátodo)	31,1	16.700,0	19,0

FONTE: A autora (2021).

Verificou-se, através dos dados da TABELA 18, que o fluxo de vanádio através da membrana catiônica por consequência da diferença de concentração de vanádio entre a câmara principal e a câmara catódica (Branco 2) foi responsável pela remoção de 7,6 mg de vanádio, em 6 h de experimento. Comparando-se este resultado à quantidade de vanádio removido no experimento Branco 1 (3.700,0 mg), pode-se concluir que o fluxo de vanádio através da membrana é desprezível e que o fluxo hidráulico existente dentro da célula eletrocinética provocado pela recirculação da câmara catódica é responsável pela remoção de 3.700 mg de vanádio.

Comparando-se os dados dos EXP 1, EXP 2 e EXP 5 ao Branco 1, todos os experimentos sob ação do fluxo hidráulico dentro da câmara principal, verificou-se que o EXP 1 removeu cerca de 35% a mais de vanádio, o EXP 2, cerca de 60% a mais e o EXP 5, 4,5 vezes mais. Os consumos energéticos nos EXP 1, EXP 2 e EXP 5 foram, respectivamente, de $0,2 \text{ kWh t}^{-1}$, $16,0 \text{ kWh t}^{-1}$ e $19,0 \text{ kWh t}^{-1}$.

Ao se comparar os experimentos EXP 1 e EXP 2, verificou-se que ao triplicar o campo elétrico aplicado, houve um aumento na remoção de vanádio de 18%, porém com um consumo energético 80x vezes maior. A maior remoção deve-se à presença de um maior campo elétrico efetivo. Já o maior consumo energético decorre da maior intensidade de corrente que é consequência do aumento da concentração iônica das espécies reativas devido às reações de eletrólise da água. Assim, do ponto de vista econômico, o EXP 1 apresenta-se mais vantajoso por consumir uma menor quantidade de energia e, portanto, ter menor custo por tonelada de catalisador remediado.

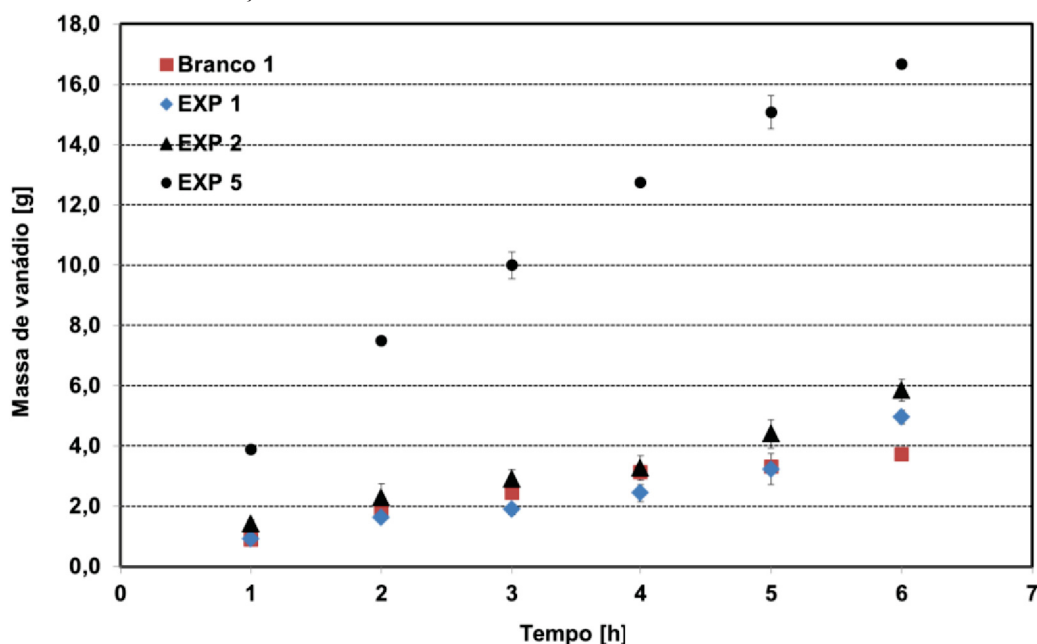
Comparando-se os experimentos EXP 2 e EXP 5, verificou-se que um aumento de 50% no campo elétrico aplicado quase triplicou (2,86 vezes) a quantidade de vanádio removido, com um aumento no consumo energético de apenas 20%. No EXP 5, a redução na resistência da interface cátodo-solução proporcionou um maior campo elétrico efetivo. Além disso, houve um menor consumo energético com as reações paralelas devido ao aumento do sobrepotencial de reação.

Da mesma forma, comparando-se os dados dos EXP 3 e EXP 4 ao Branco 2, experimentos sem a ação do fluxo hidráulico dentro da câmara principal, verificou-se que o EXP 3 removeu o dobro de vanádio e o EXP 4 removeu 2,3 x. Assim, pode-se concluir que nos experimentos aprimorados o campo elétrico também aumentou a eficiência de tratamento do material. Os consumos energéticos nos EXP 3 e EXP 4 foram, respectivamente, de 8,0 kWh t⁻¹ e 23,9 kWh t⁻¹.

Comparando-se os experimentos EXP 3 e EXP 4, verificou-se que um aumento de 50% no campo elétrico foi responsável por um aumento de apenas 10% na quantidade de vanádio removido, com um consumo energético 3 vezes maior. O aumento no consumo de energia decorre do aumento das reações de eletrólise da água.

O gráfico da FIGURA 57 apresenta o perfil de remoção de vanádio pela câmara catódica durante os experimentos com fluxo hidráulico, sem e com a aplicação de potencial elétrico.

FIGURA 57 – QUANTIDADE ACUMULADA DE VANÁDIO REMOVIDA PELA CÂMARA CATÓDICA PELA AÇÃO DO FLUXO HIDRÁULICO E DO CAMPO ELÉTRICO.

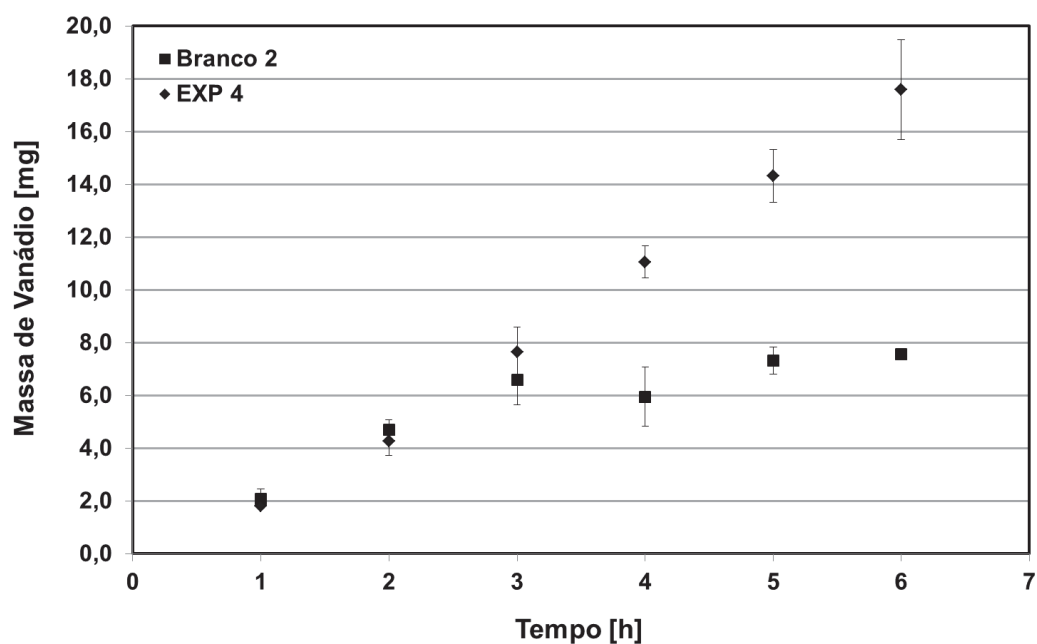


FONTE: A autora (2021).

A partir da análise dos dados experimentais da FIGURA 57, é possível verificar no experimento sem aplicação de potencial elétrico que a taxa de remoção vai diminuindo com o tempo, o que era esperado devido à diminuição da concentração de vanádio na solução eletrolítica. Já nos experimentos com aplicação de potencial, a curva de remoção ascendente indica que há potencial de remoção além das 6 h de processo. Logo, supõe-se que caso os experimentos fossem conduzidos por mais tempo, valores mais elevados de remoção de vanádio seriam alcançados, reforçando a maior eficiência do processo de eletrorremediação.

A FIGURA 58 mostra a massa de vanádio acumulada que foi removida apenas pelo fluxo difusivo (branco 2) e pelo fluxo difusivo associado com o fluxo eletromigracional (EXP 4).

FIGURA 58 - QUANTIDADE ACUMULADA DE VANÁDIO REMOVIDA PELA CÂMARA CATÓDICA.



FONTE: A autora (2021).

É possível verificar que no experimento sem potencial elétrico aplicado, após 3 h, a curva tende a estabilizar, indicando que o processo está perto da máxima remoção de vanádio. Por outro lado, a curva obtida quando da aplicação de um campo elétrico de $31,1 \text{ V m}^{-1}$ é crescente, com uma taxa de remoção de vanádio de $3,2 \text{ mg h}^{-1}$, durante as 6 h de processo.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste estudo foram:

- No ânodo de titânio ocorreu a formação de um filme de óxido, além da reação de oxidação do oxigênio. Quanto maior o campo elétrico aplicado, mais espessa deve ser a camada do filme de óxido formada e maior a geração dos íons H^+ .
- No cátodo de aço inox ocorreram as reações de redução de hidrogênio e do VO_2^+ responsáveis pelo aumento do pH da câmara catódica. O aumento do campo elétrico provocou um aumento na intensidade destas reações que levaram à precipitação do vanádio na superfície do cátodo.
- Nos experimentos em que a solução eletrolítica próxima aos eletrodos manteve-se estagnada, houve um aumento do sobrepotencial das reações na interface.
- Apesar da manutenção de um campo elétrico constante na célula eletrocinética, o campo elétrico efetivo apresentou uma tendência de redução com o tempo de remediação.
- A redução dos íons VO_2^+ para VO^{2+} ocorreu exclusivamente na superfície do cátodo.
- O aumento do pH da solução na região próxima ao cátodo aumentou a estabilidade dos íons $VOSO_4^-$ nesta região o que ocasionou a reversão no sentido da eletromigração. Assim, alterações no pH da solução eletrolítica ocasionam alterações na especiação das espécies de vanádio, mas não alteração dos seus estados de oxidação.
- A membrana de troca catiônica (CEM-7000) quando usada entre a câmara principal e a câmara catódica foi efetiva no controle de pH da câmara principal, porém provocou uma restrição considerável ao fluxo de íons para a câmara catódica que ocasionou uma redução significativa na eficiência do processo de remoção do vanádio.

- O uso da membrana de troca catiônica (CEM-7000) próximo ao cátodo aumentou a eficiência de remoção do vanádio do catalisador.
- A manutenção de um campo elétrico constante na célula eletrocinética aumentou a eficiência de tratamento do catalisador de ácido sulfúrico, pois além de provocar a movimentação dos íons de vanádio para os eletrodos opostos, também atuou removendo o vanádio do catalisador para a solução eletrolítica.
- O fluxo hidráulico apresentou alta influência sobre a quantidade de vanádio removido.
- A escolha da condição de processo a ser utilizada depende do tempo disponível para a remediação. A aplicação de um baixo campo elétrico ($6,7 \text{ V m}^{-1}$), embora resulte em um processo demorado, justifica-se do ponto de vista financeiro.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para os próximos trabalhos:

- Avaliar o uso da membrana de troca catiônica em uma célula eletrocinética com câmara dupla e recirculação na câmara catódica extra. Como foi verificado um aumento do sobrepotencial de reação devido à solução estagnada entre a membrana e cátodo, supõe-se que ao recircular a solução nesta região pode-se obter uma maior remoção de vanádio.
- Ampliar o tempo de remediação dos experimentos para além de 6 h para avaliar a contribuição dos fenômenos envolvidos após a estabilização do sistema. Além disso, como os testes mostraram curvas ascendentes de remoção, supõe-se que com mais horas de ensaio o percentual de remoção aumente.
- Análise química para identificação das espécies de vanádio presentes na solução eletrolítica, principalmente, com o objetivo de conhecer as proporções de V^{+5} e V^{+4} na solução inicial e na solução que está sendo removida pela câmara catódica. Com estas informações seria possível avaliar o fluxo eletromigracional de cada espécie ao longo do processo.
- Realizar os experimentos com membrana de troca aniônica e recirculação na câmara anódica com o objetivo de avaliar o fluxo de espécies de vanádio negativas.
- Após definida a melhor configuração do sistema de eletrorremediação, propor um planejamento experimental com o objetivo de definir um modelo matemático apropriado para descrever o processo de eletrorremediação do catalisador de ácido sulfúrico.

REFERÊNCIAS

- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation, **Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 27, n. 13, p. 2638–2647, 1993.
- ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E.; PUPPALA, S.; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation: basics and technology status, **J. Hazard. Mater**, [s.l.], v. 40, n. 2, p. 117–137, 1995.
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste Management**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.141-151, 1993a.
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J. Fundamental aspects of electrokinetic remediation of soils. **Waste Management**, [s.l.], v. 13, n. 5-7, p.513-540, 1993b.
- ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction. **Journal of Environmental Engineering**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.27-35, 1999.
- AFONSO, J. C.; LIMA, T. S. de; CAMPOS, P. C.; PINHEIRO, A.A. S. Recuperação de metais de catalisadores mássicos e monometálicos. **Química Nova**, [s.l.], v. 26, n. 6, p. 924-930, 2003.
- ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. e BIAGGIO, S. R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- ARMAS, C. E. D. **The extraction of vanadium and nickel from petroleum cokes**. 1988. 255f. Tese (PhD), University of London, 1988.
- BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 2005. 131f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Defesa: Curitiba, 2005.
- BARD, A. J.F.e FAULKNER, R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons,1980. 718p.
- CAMESELLE, C.; GOUVEIA, S.; AKRETICHE, D. E. e BELHADY, B. Advances in electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. **Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment**. 2013. DOI: 10.5772/54334. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/advances-in-electrokinetic-remediation-for-the-removal-of-organic-contaminants-in-soils>>. Acesso: 06 abr 2020.¹⁵
- CAO, X. **Numerical Modeling of Electrokinetically Enhanced Transport Mechanism in Soils**. 1997. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Lehigh University, Bethlehem, 1997.

CHARRY, I. D.; GONZÁLEZ, L. M.; MONTES DE C. C. Evaluación de la desactivación de catalizadores de vanadio con técnicas de temperatura programada. **XXI Simpósio Iberoamericano de Catálisis**, 2008. ISBN: 978-84-691-4234-9.

CIAMPI, S.; DARWISH, N.; AITKEN, H. M.; DIEZ-PÉREZ, I. e COOTE, M. L. Harnessing electrostatic catalysis in single molecule, electrochemical and chemical systems: a rapidly growing experimental tool box. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 47, n. 14, p. 5146--5164, 2018.

COSTIGAN, M.; CARY, R.; DOBSON, S. e WORLD HEALTH ORGANIZATION. Vanadium Pentoxide and Other Inorganic Vanadium Compounds. 29°. Edição, World Health Organization: 2001.

CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 2008. 105f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 04/09/2008.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F. PERALTA-ZAMORA, P; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, n. 1, 2008.

DENISOV, G.; HICKS, R. E. e PROBSTEN, R. F. On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 178, p. 309-323, 1996.

DENIZ, A. B.C. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC**. 2015. 71 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 03/02/2015.

DENIZ, A. B. C. **Avaliação dos fenômenos de transporte para eletrorremediação de vanádio de catalisador de craqueamento catalítico de petróleo**. 2019. 89 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 12/07/ 2019.

ERUST, C.; ALCIL, A.; BEDELOVA, Z.; ANARBKOV, K.; BAIKONUROVA, A.; TUNCUK, A. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests. **Waste Management**, [s.l.], v. 49, p. 455-461, 2016.

FILHO, F. A. R. **Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico**. 2005. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

GAO, J.; LUO, Q.; ZHANG, C.; LI, B. e MENG, L. Enhanced electrokinetic removal of cadmium from sludge using a coupled catholyte circulation system with multilayer of anion exchange resin. **Chem Eng J.**, [s.l.], v. 234, p. 1-8, 2013.

GOBIERNO VASCO. Fabricación de Ácido Sulfúrico. Serie Guías Técnicas de aplicación de BREF's en la Comunidad Autónoma del País Vasco, n. 1, Outubro 2006. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/360690500/FABRICACION-DEL-ACIDO-SULFURICO-PAIS-VASCO-pdf>>. Acesso em: 25 fevereiro 2018.

GODOI, L. de **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. 2016. 128 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Defesa: Curitiba, 06/04/2016.

GODOI, L.; PONTE, H. A.; PONTE, M. J. J. S.; SANCHES, L. S.; VALT, R. B. G. e LEONEL, R. F. Electroremediation of deactivated catalysts from fluidised catalytic cracking for vanadium removal – the effect of a dual cathode chamber reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 01. p. 63-68, 2018.

GOONAN, T. G. **Vanadium Recycling in the United States in 2004**. U.S. Geological Survey Mineral Circular 1196-S. Virgínia, EUA, 2011.

GUARACHO, V. V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de Landfarming de refinaria**. 2005. 135 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 2005.

GUERRA, E. M. **Preparação e Caracterização de Pentóxido de Vanádio Mesoporoso e Reações de Intercalação**. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HICKS, R. E. e TONDORF, S. Electrorestoration of metal contaminated soils. **Environmental Science Technology**, [s.l.], v. 28, n. 12, p. 2203-2010. 1994. doi: 10.1021/es00061a032.

KAEFER, L. F. **Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carbetto de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica**. 190 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Defesa: Curitiba, 05/07/2004.

KAMINARI, N. M. S. **Remediação eletrocinética de solos contaminados**. Relatório Técnico-Científico de Projeto PNPD Institucional, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, 2011.

KAY, A. 4 Top Vanadium-mining Countries. 29 out 2018. Disponível em: <https://investingnews.com/daily/resource-investing/battery-metals-investing/vanadium-investing/vanadium-producing-countries/>. Acesso em: 27 fev 2019.

KORFAN, S.; WAHOUD, A.; REDA, Y. Recovery of vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid. **Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.**, [s.l.], v. 45, n. 2, p. 131-137, 2001.

KRABBENHØFT, K. e KRABBENHØFT, J. Application of the Poisson – Nernst – Planck equations to the migration test. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 38, p. 77-88, 2008.

KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HOUAS, A.; MOUSSA, N. Diagnosis of deactivation sources for vanadium catalysts used in SO₂ oxidation reaction and optimization of vanadium extraction from deactivated catalysts. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 220, p. 105-112, 2003.

JI, H.; HUANG, W.; XING, Z.; ZUO, J. WANG, Z. e YANG, K. Experimental study on removing heavy metals from the municipal solid waste incineration fly ash with the modified electrokinetic remediation device. **Scientific Reports**, [s.l.], 2019.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-43844-w>

LOZANO, L. J.; JUAN, D. Leaching of vanadium from spent sulphuric acid catalysts. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 14, n. 5, p. 543 – 546, 2001.

MACHADO, M.B. **Avaliação do Processo de Eletrodíálise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. 2008. 177 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Defesa: Porto Alegre, 2008..

MAGNANI, J. L.; KACHAN, G. C.; FERREIRA, N. L. Vanadium recovery by leaching in spent catalysts for sulfuric acid production. **REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA**, [s.l.], v. 8, n. 16, p. 85-90, 2000.

MAHANI, H. e KAZEMEINI, M. **Treatment of Diatomaceous Earth to Obtain its Catalyst Support**. **Scientia Iranica**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 350 – 356, 2003.

MAKISHI, L. M. M. **Reativação de catalisadores de FCC através do processo de remediação eletrocinética**. Relatório Técnico-Científico de Projeto PNPD Institucional, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, 2014.

MARKETS and MARKETS. Sulfuric Acid Market by Raw Material (Elemental Sulfur, Base Metal Smelters, Pyrite Ore and Others), Application (Fertilizers, Chemical Manufacturing, Metal Processing, Petroleum Refining, Textile Industry, Automotive, Pulp&Paper and Others) and Region – Global Forecast to 2021. Disponível em:
<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/sulphuric-acid-market-1065.html>.
Acesso em: 19 março 2018.

MASI, M. **Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: experiments and modelling**. 2017. 196f. Tese de doutorado – Department of Energy, Systems, Territory and Construction Engineering, University of Pisa, Itália, 2017.

MASI, M.; CECCARINI, A. e IANNELLI, R. Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 326, p. 187–196, 2017.

MASI, M.; IANNELLI, R. e LOSITO, G. Ligand-enhanced electrokinetic remediation of metal-contaminated marine sediments with high acid buffering capacity. **Environ Sci Pollut Res**, [s.l.], v. 23, p. 10566-10576, 2016.

MAZUREK, K. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 134-135, p. 26 – 31, 2013.

MAZUREK, K. Removal of vanadium, potassium and iron from spent vanadium catalyst by leaching with citric acid at atmospheric pressure. **Polish Journal of Chemical Technology**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 59 – 62, 2014.

MB CONSULTORES LTDA. Processos de Fabricação de Ácido Sulfúrico. 1999. Manual Técnico. Disponível em: <h2so4.com.br/downloads/Download/Tecnologia/MBC/MB%20CONSULTORES%20-%20Manual%20de%20Acido%20Sulfurico%20.pdf>. Acesso em: 27 fevereiro 2019.

MIKODA, B.; POTYSZ, A.; KUCHA, H.; KMIĘCIK, E., Vanadium removal from spent sulfuric acid plant catalyst using citric acid and *Acidithiobacillus thiooxidans*, **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 20, n. 132, pp. 1-14, 2020.

MOSKALYK, R. R. e ALFANTAZI, A. M. **Processing of vanadium: a review**. Minerals Engineering, v. 16, p. 793-805, 2003.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 7ª ed. John Wiley and Sons, 2009.

MONTGOMERY, D. C.; CALADO, V. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

MÜLLER, F. **Membranas poliméricas iônicas seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise**, 2013. 105f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Defesa: Porto Alegre, 2013.

OGNYANOVA, A., et al. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 100, p. 20 – 28, 2009.

PAREDES, L. A. G. Disposición final del catalizador pentóxido de vanadio por fijación en una escoria metalúrgica. 2012. 135 f. Tese (Mestrado em Ciências), Facultad de Ingeniería Geológica, Minera e Metalúrgica, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2012.

PAZOS, M.; GOUVEIA, S.; SANROMÁN, M. A. e CAMESELLE, C. Electromigration of Mn, Fe, Cu and Zn with citric acid in contaminated clay. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 43, n. 8, p. 823 – 831. 2008. DOI: 10.1080/10934520801974004.

PEIXOTO, E. M. A. **Vanádio**. Química Nova na Escola, n. 24, 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/elemento.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

PERNETT, L.; OCHOA, I.; ROBLEDO, M.; RUEDA, C. Modeling and simulation of a catalytic reactor for the oxidation of SO₂ to SO₃, using V₂O₅ as catalyst. **Prospect**, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 39-46, 2016.

PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J. e BRICKA, M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 55, p. 203-220, 1997.

RAMÍREZ, E. M.; JIMÉNEZ, C. S.; CAMACHO, J. V.; RODRIGO, M. A. e CAÑIZARES, P. Feasibility of coupling permeable bio-barriers and electrokinetics for the treatment of diesel hydrocarbons polluted soils. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 181, p. 192-199, 2015.

RASO, C. C. M. **Estudo da remediação eletrocinética de cromo em solo contaminado por processos galvânicos**. 2017. 106 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 2017.

REDDY, K. Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities. **Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics**, 1993.

REDDY, K. R. e CAMESELLE, C. **Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater**. 1ª ed. Wiley, 2009.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** . 2001. 134 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo: São Carlos, 2001.

SANTOS, M. C. Polarografia e Métodos Polarográficos. **Química**, v. 55, p. 66-69, 2014.

SAICHEK, R. E. e REDDY, K. R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. **Chemosphere**, [s. l.], v.51, p. 273-287, 2003.

SHIJU, N. R. **Supported vanadium oxide catalysts in oxidation and oxidative dehydrogenation reactions: structure and catalytic properties**. 2004. 178 f. Tese de Doutorado. – University of Pune, India, 2004.

SURNEV, S.; RAMSEY, M. e G. NETZER, F. P. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science**, [s.l.], v. 73, p. 117-165, 2003.

TANG, J.; HE, J. G.; XIN, X. D.; HU, H. Z. e LIU, T. T. Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment. **Chem Eng**, [s.l.], v. 334, p. 2579-2592, 2018.

TAVAKOLI, M. R., DORNIAN, S. e DREISINGER, D. B. The leaching of vanadium pentoxide using sulfuric acid and sulfite as a reducing agent. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 141, p. 59 – 66. 2014.

TAVASSOLI, A.; KAZEMEINI, M.; FATTAHI, M.; VAFAJOO, L. Preparation, Physiochemical and Kinetic Investigations of V_2O_5/SiO_2 Catalyst for Sulfuric Acid Production. **Internation Journal of Engineering**, [s.l.], v. 29, n. 11, p. 1478 – 1488, 2016.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. 2012. 119f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Defesa: Curitiba, 10/04/2012.

VIRKUTYTE, J.; SILLANPÄÄ, M. e LATOSTENMAA, P.. Electrokinetic soil remediation – critical overview. **The Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 289, p. 97-121. 2012.

WANG, M.; TAN, Q.; CHIANG, J. F.; LI, J. Recovery of rare and precious metals from urban mines – A review. **Front. Environ. Sci. Eng.**, [s.l.], v. 5, n. 11, p. 1 – 17. 2017.

WANG, M., XIANG, Y., ZHANG, G. SONG, J., CAI, D. E WU, Z. A facile approach to improve the quality of diatomite as sulfuric acid catalyst support. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 466, p. 185-189, 2013.

YEUNG, A. T. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 79, p. 124-132, 2011.

YEUNG, A. T. e GU, Y. Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 195, p. 11 – 29, 2011.

YEUNG, A.T.; SCOTT, T.B.; GOPINATH, S.; MENON, R.M.; HSU, C., Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetics remediation studies, **Geotech. Test. J.**, [s.l.], v. 20, p. 199–210, 1997.

ZHOU, D. M. et al. Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings. **Environment international**, [s.l.], v. 31, n. 6, p. 885-890, 2005.

ZHOU, X.; WEI, C.; LI, M.; QIU, S. e LI, X. Thermodynamics of vanadium-sulfur-water systems at 298 K. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 106, p. 104-112, 2011.

ZHU, S.; HAN, D.; ZHOU, M. LIU, Y. Ammonia enhanced electrokinetics coupled with bamboo charcoal adsorption for remediation of fluorine-contaminated kaolin clay. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 198, p. 241-248, 2016.

APÊNDICE A

Especificação da Membrana de Troca Catiônica:

A membrana catiônica utilizada neste estudo foi fornecida pela empresa MEMBRANES INTERNATIONAL INC. A seguir estão apresentadas as informações técnicas do produto fornecidas pelo fabricante.

CMI-7000 Cation Exchange Membranes Technical Specifications

Technical Specification	CMI-7000S
	Single Sheet
Functionality	Strong Acid Cation Exchange Membrane
Polymer Structure	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene
Functional Group	Sulphonic Acid
Ionic Form as Shipped	Sodium
Color	Brown
Standard Size : US : Metric	48in x 120in 1.22m x 3.05m
Standard Thickness (mils) (mm)	18±1 0.45±0.025
Electrical Resistance (Ohm.cm ²) 0.5 mol/L NaCl	<30
Maximum Current Density (Ampere/m ²)	<500
Permselectivity (%) 0.1 mol KCl/kq / 0.5 mol KCl/kq	94
Total Exchange Capacity (meq/q)	1.6±0.1
Water Permeability (ml/hr/ft ²) @5psi	<3
Mullen Burst Test strength (psi)	>80
Thermal Stability (°C)	90
Chemical Stability Range (pH)	1-10
Preconditioning Procedure	Immerse the membrane in either the application solution or a 5% NaCl solution for 12 hours to allow for membrane hydration and expansion.
Storage	Store at room temperature and low humidity in sealed air tight container. Storage period not to exceed one year.